

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62594

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 9/08				
13/04				
G 0 1 N 27/12	A	9218-2 J		
		7376-4M	G 0 1 N 27/ 30	3 3 1 J
			H 0 1 L 31/ 04	
			審査請求 未請求 請求項の数24	F D (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-234301

(22) 出願日 平成5年(1993)8月27日

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(71) 出願人 593175925

佐治 哲夫

東京都大田区北千束1丁目36番10号

(72) 発明者 佐治 哲夫

東京都大田区北千束1丁目36番10号

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 薄膜及びその製造方法並びにその薄膜を用いる機能素子

(57) 【要約】

【目的】 有機溶剤を用いる塗工法や真空装置を用いずに、バインダー樹脂の使用量をゼロ又は最小限にして、機能材料の薄膜、その製造方法、及びその薄膜を用いる機能素子を提供する。

【構成】 疎水性の機能材料を、疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有する界面活性剤を用いて水中に分散し、界面活性剤を電解還元して分散状態を壊し、カソード表面に機能材料の微粒子を付着させる。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤を用いて、疎水性物質を、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ、可溶化した液又は微粒子として分散した液について、必要に応じて支持電解質を添加し、カソードとして作用する導電性基板又は電極を構成する成分の溶出の起こらない電位において電解を行い、カソード表面において、前記の界面活性剤を電解還元することにより、カソード表面近傍において、前記の疎水性物質の可溶化状態又は分散状態を破壊し、その結果、該疎水性物質をカソードとして作用する導電性基板又は電極の表面へ付着させる方法で製造されることを特徴とする薄膜。

【請求項2】 疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤を用いて、疎水性物質を、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ、可溶化した液又は微粒子として分散した液について、必要に応じて支持電解質を添加し、カソードとして作用する導電性基板又は電極を構成する成分の溶出の起こらない電位において電解を行い、カソード表面において、前記の界面活性剤を電解還元することにより、カソード表面近傍において、前記の疎水性物質の可溶化状態又は分散状態を破壊し、その結果、該疎水性物質をカソードとして作用する導電性基板又は電極の表面へ付着させることを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項3】 疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤の存在下、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中で、疎水性物質を粉砕、摩砕及び／或は超音波処理して可溶化又は分散した液を使用することを特徴とする請求項2の薄膜の製造方法。

【請求項4】 疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤の存在下、疎水性物質微粒子のスラリー又はペーストを、乾燥工程を経ることなく、水中又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ分散させて作成した分散液を使用することを特徴とする請求項2の薄膜の製造方法。

【請求項5】 疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤の存在下、疎水性物質を水と相溶性のある有機溶媒中へ溶解した溶液を、水単独、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒と混合して、該疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として析出させて作成した分散液を使用することを特徴とする請求項2の薄膜の製造方法。

【請求項6】 請求項2、3、4、又は5の薄膜の製造

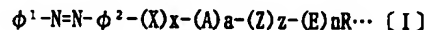
方法において、疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として分散した液へ、疎水性の熱可塑性樹脂を請求項2に記載の界面活性剤を用いて可溶化した液又は微粒子として分散させた液を添加して作成した薄膜を、該熱可塑性樹脂の溶融温度を越える温度まで加熱処理することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項7】 請求項2、3、4、又は5の薄膜の製造方法において、疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として分散した液へ、疎水性の熱可塑性樹脂を請求項2に記載の界面活性剤を用いて可溶化した液又は微粒子として分散した液を添加して作成した薄膜を、該熱可塑性樹脂の熱変形温度を越える温度まで加熱し、熱間加圧処理することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項8】 請求項2、3、4、又は5の薄膜の製造方法において、疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として分散した液へ、紫外線照射、可視光線照射、赤外線照射、電子線照射、X線照射、 $\alpha$ 線照射、 $\beta$ 線照射、 $\gamma$ 線照射、又は、加熱により重合する疎水性のモノマー又はオリゴマーを請求項2に記載の界面活性剤を用いて可溶化、乳化、又は、分散した液を添加して作成した薄膜を、前記のエネルギー線照射処理又は加熱処理することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項9】 請求項2、3、4、又は5の薄膜の製造方法によって、カソードとして作用する導電性基板又は電極の表面に作成した薄膜を、別の基板上へ転写することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項10】 請求項2、3、4、5、6、7、8又は9の薄膜の製造方法において、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の該疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有する界面活性剤として、下記的一般式【I】、【II】、又は、【III】



【ここで、 $\phi^1$ は炭素原子でアゾ基に結合する1価の芳香族炭化水素基又は複素環基（置換基を有しても良い）を表し、 $\phi^2$ は炭素原子でアゾ基に結合する2価の芳香族炭化水素基又は複素環基（置換基を有しても良い）を表し、Xは酸素原子、置換基を有しても良いアルキル基又はアリール基の結合した窒素原子、原子団-COO-、又は、原子団-OCO-を表し、xは0又は1を表し、Aはメチレン基、置換基を有しても良いアルキレン基、アルケニレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -キシリレン基、又は、原子団-CH<sub>2</sub>COCOCH<sub>2</sub>-を表し、aは0又は1以上の整数を表し、Zは酸素原子、原子団-COO-、原子団-OCO-、又は、原子団-OCO-CH<sub>2</sub>O-を表し、zは0又は1を表し、Eは原子団-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、原子団-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-、又は、原子団-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-を表し、nは1以上、好ましくは6以上の整数を表し、Rは水素原子、メチル基、エチル基、又は、原子団-CH<sub>2</sub>COOHを表す。】、

3

$$\phi^1-N=N-\phi^3-[(X)_x-(A)_a-(Z)_z-(E)_nR]_m \cdots [I I]$$

〔ここで、 $\phi^1$ 、X、x、A、a、Z、z、E、n、及びRは前記一般式〔I〕の場合と同義であり、 $\phi^3$ は炭\*

$$\phi^1-N=N-\phi^3-[(X)_x N(A)_a-(Z)_z-(E)_nR]\{(A)_a-(Z)_z-(E)_nR\}_m \cdots [I I I]$$

〔ここで、 $\phi^1$ 、A、a、Z、z、E及びRは前記一般式〔I〕の場合と同義であり、n及びn'は、それぞれ1以上、好ましくは6以上の整数を表し、Xはアルキレン基、オキシアルキレン基、又は、カルボニル基を表し、xは0又は1を表し、 $\phi^3$ は炭素原子でアゾ基に結合する(m+1)価の芳香族炭化水素基又は複素環基(置換基を有しても良い)を表し、mは1以上の整数を表す。〕、で表されるアゾ化合物を用いることを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項11】 請求項1において疎水性物質が色素、光導電材料、エレクトロルミネッセンス材料、感光性色素、非線形光学材料、電気光学材料、フォトクロミック材料、エレクトロクロミック材料、ガスセンシング材料、イオンセンシング材料、レジスト材料、電気絶縁材料、又は、導電性材料から選ばれた疎水性の機能材料であることを特徴とする薄膜。

【請求項12】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて疎水性の機能材料を薄膜化する工程を経て製造されることを特徴とする機能材料の薄膜。

【請求項13】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性の色素の薄膜を用いることを特徴とするカラーフィルター

【請求項14】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性の光導電材料の薄膜を用いることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項15】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性の光導電材料の薄膜を用いることを特徴とする光センサー。

【請求項16】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性の光導電材料の薄膜を用いることを特徴とする太陽電池。

【請求項17】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性のエレクトロルミネッセンス材料の薄膜を用いることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項18】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性の光記録材料の薄膜を用いることを特徴とする光記録媒体。

【請求項19】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造され

4

\*炭原子でアゾ基に結合する(m+1)価の芳香族炭化水素基又は複素環基(置換基を有しても良い)を表し、mは2以上の整数を表す。〕、

る疎水性の非線形光学材料の薄膜を用いることを特徴とする非線形光学素子。

【請求項20】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性の非線形光学材料の薄膜を用いることを特徴とする電気光学素子。

【請求項21】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性のフォトクロミック材料の薄膜を用いることを特徴とするフォトクロミック薄膜。

【請求項22】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性のエレクトロクロミック材料の薄膜を用いることを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【請求項23】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性のガスセンシング材料の薄膜を用いることを特徴とするガスセンサー。

【請求項24】 請求項2、3、4、5、6、7、8、9、又は、10の薄膜の製造方法を用いて製造される疎水性のイオンセンシング材料の薄膜を用いることを特徴とするイオンセンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜、その製造方法、及びその薄膜を用いる機能素子に関する。詳しくは芳香族アゾ化合物残基を含有する界面活性剤を用いて、疎水性物質を水中、又は、水と相溶性のある有機溶媒と水の混合溶媒中へ可溶化した液又は微粒子として分散した液について、特定の条件で電解を行い、カソードとして作用する導電性基板又は電極上に該物質を付着させる方法で製造される薄膜、その薄膜を製造する方法、及び前記の方法で製造される疎水性の機能材料の薄膜を用いる機能素子、即ち、カラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、及び、イオンセンサーなどに関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来、カラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、及び、イオンセンサーなどの機能素子に用いられる機能材料、即ち色素、電荷発生材、電荷輸送材、エレクトロルミネッセンス材料、感光性色

素、非線形光学材料、電気光学材料、フォトクロミック材料、エレクトロクロミック材料、ガスセンシング材料、及びイオンセンシング材料などが疎水性である場合、疎水性物質の薄膜の製造方法として、例えば以下の様な方法が利用されている。

【0003】溶液又は分散液を用いる湿式法として、塗布法、ブレードコート法、ロールコート法、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法などの塗工法、平版、凸版、凹版、孔版、スクリーン、転写などの印刷法、電着法、電解重合法などの電気化学的手法など。

【0004】液体状モノマーの重合ないし重縮合反応を利用する方法として、キャスト法、リアクション・インジェクションモールド法など。

【0005】気体分子又は気体状モノマーを用いる方法として、昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法、プラズマ重合法、光重合法など。

【0006】加熱による溶融或は軟化を利用する方法として、ホットプレス法、射出成形法、延伸法、溶融性粉体を用いる静電塗工法など。

【0007】フェロセン残基含有界面活性剤の電解酸化を利用する方法、即ち、フェロセン残基を有する界面活性剤を用いて、疎水性物質を水中に可溶化した液、又は、微粒子として分散した分散液を電解し、アノード表面において該フェロセン残基を酸化することにより界面活性剤としての機能を喪失させ、アノード表面近傍において、前記の微粒子の分散状態を破壊し、その結果、該微粒子をカソード表面へ付着させる方法[T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, Journal of the American Chemical Society, 113巻, 450頁(1991年)]。

【0008】これらの従来の薄膜製造方法は種々の利点を持つ反面、前記の疎水性機能材料の薄膜の製造に適用する場合、例えば以下の様な制限や課題がある。

【0009】前記の湿式法を利用する場合、疎水性物質を溶解するにも、疎水性物質の微粒子を分散するにも、水ではなく、有機溶剤が使用されることが多い。有機溶剤の使用にともなう課題の一つとして、薄膜の製造設備の他に、火災防止及び人体・自然環境への安全・保全の為に大がかりな付帯設備即ち多額の設備投資を必要とし、さらに、薄膜製造工程で発生する可燃性の有機溶剤蒸気を安全かつ完全に除去するには、多大なエネルギー即ち多額の運転経費を必要とするという課題がある。

【0010】有機溶剤の使用にともなう課題の一つとして、前記の湿式法において、疎水性物質微粒子の分散溶媒として有機溶剤を使用する場合、分散液作成から薄膜の作成までの分散工程、分散液の貯蔵及び使用用途上、或は薄膜製造工程において該微粒子の結晶成長、結晶転移、及び/或は、凝集状態の変化を完全に防止し、該微粒子の状態を制御することは容易でないという課題がある。疎水性物質微粒子の結晶成長、結晶転移、及び、凝

集状態を制御して薄膜を製造することは、疎水性の機能材料の薄膜を用いる前記の機能素子の特性を向上させる上で、極めて重要な課題である。

【0011】前記の湿式法において、有機溶剤中での疎水性物質微粒子の結晶成長及び結晶転移抑制、及び、凝集状態制御の解決手段として、従来、該微粒子の分散液中に、バインダー樹脂（ベヒクル又はワニスともいう）を共存させる方法が広く用いられている。即ち、従来の湿式法による薄膜の製造方法においては、疎水性物質をバインダー樹脂の有機溶剤溶液中へ溶解又は微粒子として分散させた塗工液、塗料、又は、インキが広く用いられている。バインダー樹脂を用いる場合の課題の一つは、得られる薄膜に、疎水性の機能材料とともにバインダー樹脂が共存することとなり、該薄膜の単位体積中の機能材料の量、即ち濃度が減少するという課題がある。該薄膜中のバインダー樹脂の使用量を低減し、機能材料の濃度を向上させることは、カラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、及びイオンセンサーなどの特性を向上させる上で重要な課題である。

【0012】前記の湿式法においてバインダー樹脂を用いる場合の課題の一つとして、該樹脂の選択の問題がある。前記の湿式法薄膜製造方法において用いられるバインダー樹脂は、疎水性物質微粒子の分散性及び分散安定性、該微粒子の結晶成長抑制、分散液の流動特性といった薄膜製造に関わる諸特性、及び薄膜の機械的強度、安定性、光学特性、電気的特性といった薄膜の諸特性を同時に満足することが要求され、その選択は容易でなく、多くの場合、全ての特性を完全に満足するバインダー樹脂を選択出来るとは限らないという課題がある。

【0013】液体状モノマーを利用する方法の課題として、液体状モノマーは、それ自身が重合反応を起こすという高い反応性を有する為、有機溶剤を使用する場合と同等以上に高度な防災・安全・環境保全の為に付帯設備を必要とするという課題がある。

【0014】気体分子又は分子クラスターを用いる方法の課題として、昇華転写法、蒸着法、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法などの方法は、気化する疎水性物質のみを単独で薄膜化する利点がある反面、気化により分解しやすい物質や気化しない物質には適用出来ないという重大な制限がある。又プラズマ重合法や光重合法も、適用出来る例は限られている。

【0015】真空装置の使用にともなう課題として、真空蒸着法、イオンビーム法、スパッタリング法などの方法で大面積かつ均一な薄膜を製造するには、高価な大型の真空装置を必要とする。又、大面積の薄膜基板を真空装置へ出し入れする操作を能率良く実施することは容易でない。

【0016】加熱による熔融或は軟化を利用する方法の課題として、第一に熱的安定性の問題があり、熱的に不安定な物質には適用出来ないという重大な制限がある。第二に薄膜の膜厚の問題があり、ホットプレス法、射出成形法、延伸法、熔融性粉体を用いる静電塗工法などの方法で1 $\mu$ m未満の膜厚の薄膜を製造することは極めて困難である。

【0017】フェロセン残基含有界面活性剤の電解酸化を利用する方法の課題として、第一に、得られる薄膜中へのフェロセン残基を有する界面活性剤及び/或はその酸化生成物の残留を皆無にすることは困難であり、これらが機能材料の薄膜の特性に悪影響を及ぼす場合がある。第二に、導電性基板又は電極の表面材質の問題があり、フェロセン残基含有界面活性剤の電解酸化を利用する方法では、アノードとして作用する導電性基板又は電極の表面の材質として、フェロセン残基含有界面活性剤分子よりも酸化還元電位が貴な材質を用いなければならないという制約がある。

【0018】そこで、本発明は、以上の通りの従来技術の欠点を解消して、疎水性の物質及び機能材料の薄膜を提供すること、その薄膜の製造方法を提供すること、及び、その薄膜を用いた機能素子を提供することを目的とする。

【0019】即ち、本発明の目的の一つは、有機溶剤の使用にともなう課題を解決する為、水単独、又は水と相溶性のある有機溶剤と水の混合溶剤を用いた湿式法で製造される疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することである。

【0020】本発明の目的の一つはバインダー樹脂の使用にともなう課題を解決する為、又は、液状モノマーの使用にともなう課題を解決する為、バインダー樹脂又は液状モノマーの使用量をゼロ又は必要最小限にして製造される疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することである。

【0021】本発明の目的の一つは、気化により分解しやすい疎水性の物質及び機能材料、気化しない疎水性の物質及び機能材料、又は、熱により分解しやすい疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することである。

【0022】本発明の目的の一つは、高価な設備を使用せずに能率良く製造される、大面積かつ均一な疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することである。

【0023】本発明の目的の一つは、数十nmから数 $\mu$ mの範囲で膜厚の制御された均一な疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することである。

【0024】本発明の目的の一つは、フェロセン残基含有界面活性剤の使用にともなう課題を解消した電気化学

的手法で製造される疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することである。

【0025】本発明の目的の一つは、導電性基板又は電極の表面材質の制約なしに、電気化学的手法で製造される疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することである。

【0026】

【課題を解決する為の手段】本発明者は上記の課題を解決する為、鋭意検討の結果、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有する界面活性剤を用いて、疎水性物質を水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ可溶化した液又は微粒子として分散した液について、特定の条件において電解を行うとカソード表面に該疎水性物質の薄膜が形成されることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤を用いて、疎水性物質を、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ、可溶化した液又は微粒子として分散した液について、必要に応じて支持電解質を添加し、カソードとして作用する導電性基板又は電極を構成する成分の溶出の起こらない電位において電解を行い、カソード表面において、前記の界面活性剤を電解還元することにより、カソード表面近傍において、前記の疎水性物質の可溶化状態又は分散状態を破壊し、その結果、該疎水性物質をカソードとして作用する導電性基板又は電極の表面へ付着させる方法で製造されることを特徴とする薄膜を提供する。

【0027】本発明は、又、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤を用いて、疎水性物質を、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ、可溶化した液又は微粒子として分散した液について、必要に応じて支持電解質を添加し、カソードとして作用する導電性基板又は電極を構成する成分の溶出の起こらない電位において電解を行い、カソード表面において、前記の界面活性剤を電解還元することにより、カソード表面近傍において、前記の疎水性物質の可溶化状態又は分散状態を破壊し、その結果、該疎水性物質をカソードとして作用する導電性基板又は電極の表面へ付着させることを特徴とする薄膜の製造方法を提供する。

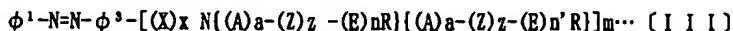
【0028】本発明は、又、前記の薄膜の製造方法において、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤の存在下、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中で、疎水性物質を粉砕、摩砕及び/或は超音波処理して可溶化又は分散した

液を使用すること、疎水性物質微粒子のスラリー又はペーストを、乾燥工程を経ることなく、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ分散した分散液を使用すること、又は、疎水性物質を水と相溶性のある有機溶媒中へ溶解した溶液を、水単独、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒と混合して、該疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として析出させて作成した分散液を使用することを特徴とする薄膜の製造方法を提供する。

【0029】本発明は、又、前記の薄膜の製造方法において、疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として分散した液へ、疎水性の熱可塑性樹脂を可溶化した液又は微粒子として分散させた液を添加して作成した薄膜を、該熱可塑性樹脂の溶融温度を越える温度まで加熱処理すること、又は、該熱可塑性樹脂の熱変形温度を越える温度まで加熱し、熱間加圧処理することを特徴とする薄膜の製造方法、及び、疎水性物質微粒子の分散液へ、紫外線照射、可視光線照射、赤外線照射、電子線照射、X線照射、 $\alpha$ 線照射、 $\gamma$ 線照射又は加熱により重合する疎水性のモノマー又はオリゴマーを前記の界面活性剤を用いて可溶化、乳化、又は、分散した液を添加して作成した薄膜を、前記のエネルギー線照射処理又は加熱処理することを特徴とする薄膜の製造方法を提供する。

【0030】本発明は、又、前記の薄膜の製造方法によって、カソードとして作用する導電性基板又は電極の表面に作成した薄膜を、別の基板上へ転写することを特徴とする薄膜の製造方法を提供する。

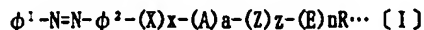
【0031】本発明は、又、前記の薄膜の製造方法で用いられる疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の\*



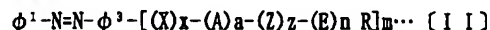
【ここで、 $\phi^1$ 、A、a、Z、z、E及びRは前記一般式【I】の場合と同義であり、n及びn'は、それぞれ1以上、好ましくは6以上の整数を表し、Xはアルキレン基、オキシアルキレン基、又は、カルボニル基を表し、xは0又は1を表し、 $\phi^3$ は炭素原子でアゾ基に結合する(m+1)価の芳香族炭化水素基又は複素環基(置換基を有しても良い)を表し、mは1以上の整数を表す。】、で表されるアゾ化合物を用いることを特徴とする薄膜の製造方法を提供する。

【0032】本発明は、又、前記の薄膜の製造方法で製造される疎水性物質の薄膜において、該疎水性物質が色素、電荷発生材、電荷輸送材、エレクトロルミネッセンス材料、感光性色素、非線形光学材料、電気光学材料、フォトリソミック材料、エレクトロクロミック材料、ガスセンシング材料、イオンセンシング材料、又は、レジスト材料から選ばれた疎水性の機能材料であることを特徴とする薄膜、及び、その薄膜を用いることを特徴とする機能素子としてカラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォ

\*疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤として、下記的一般式【I】、【I I】、又は、【I I I】



【ここで、 $\phi^1$ は炭素原子でアゾ基に結合する1価の芳香族炭化水素基又は複素環基(置換基を有しても良い)を表し、 $\phi^2$ は炭素原子でアゾ基に結合する2価の芳香族炭化水素基又は複素環基(置換基を有しても良い)を表し、Xは酸素原子、置換基を有しても良いアルキル基又はアリール基の結合した窒素原子、原子団-COO-、又は、原子団-OCO-を表し、xは0又は1を表し、Aはメチレン基、置換基を有しても良いアルキレン基、アルケニレン基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -キシリレン基、又は、原子団-CH<sub>2</sub>COCOCH<sub>2</sub>-を表し、aは0又は1以上の整数を表し、Zは酸素原子、原子団-COO-、原子団-OCO-、又は、原子団-OCO-CH<sub>2</sub>O-を表し、zは0又は1を表し、Eは原子団-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、原子団-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-、又は、原子団-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-を表し、nは1以上、好ましくは6以上の整数を表し、Rは水素原子、メチル基、エチル基、又は、原子団-CH<sub>2</sub>COOHを表す。】、



【ここで、 $\phi^1$ 、X、x、A、a、Z、z、E、n、及びRは前記一般式【I】の場合と同義であり、 $\phi^3$ は炭素原子でアゾ基に結合する(m+1)価の芳香族炭化水素基又は複素環基(置換基を有しても良い)を表し、mは2以上の整数を表す。】、

トクロミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、及びイオンセンサーをも提供する。

【0033】

【作用】疎水性の機能材料を、疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有する界面活性剤を用いて水中に分散し、界面活性剤を電解還元して分散状態を壊し、カソード表面に機能材料の微粒子を付着させることにより、例えば、優れたカラーフィルター、電子写真感光体、光センサー、太陽電池、エレクトロルミネッセンス素子、光記録媒体、非線形光学素子、電気光学素子、フォトリソミック薄膜、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー、及び、イオンセンサーなどを提供することができる。

【0034】

【好ましい実施態様】次に、好ましい実施態様を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【色素及びカラーフィルター】本発明で使用するものの出来る疎水性の機能材料の内、紫外線、可視光線、及び、赤外線の特定の波長を選択的に透過又は反射する材料、即ち、色素の具体例としては、カーボンブラックな



どの無機顔料、C. I. ディスパーサイエロー7、C. I. ソルベントレッド23及びディスパースシアゾブラックDなどの油性アゾ染料、パーマネントレッド4R及びジニトロアニリンオレンジなどのβ-ナフトール系不溶性アゾ顔料、パーマネントレッドGY及びパーマネントカーミンBSなどのナフトールAS系不溶性アゾ顔料、ジスアゾエロー及びジスアゾオレンジなどのアセトアセトアニリド系不溶性アゾ顔料、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、モノクロロ銅フタロシアニン、ポリクロロ銅フタロシアニン、ポリプロモ銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、鉄フタロシアニン、錳フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アントラピリミジンエロー、ジアントラキノニルレッドA3B及びインダンスロンブルーなどのアントラキノ系顔料、チオインジゴボルドーなどのチオインジゴ系顔料、ベリノンオレンジなどのベリノン系顔料、ベリレンスカーレット及びベリレンマルーンなどのベリレン系顔料、キナクリドンレッド及びキナクリドンバイオレットなどのキナクリドン系顔料、イソインドリノンエローなどのイソインドリン系顔料、ジオキサジンバイオレットなどのジオキサジン系顔料、キノフタロンエローなどのキノフタロン系顔料、及び、ジケトピロロピロール系顔料などの有機色素を挙げることが出来る。又、本発明では、1、2-ビス(ベンゾオキサゾリル)エチレン誘導体、クマリン誘導体、及び、4-メトキシ-N-メチルナフタル酸イミドなどの蛍光増白染料、及び、3-エチル-5-[4-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-2-ヘキセニリデン]ローダニンなどのローダニン誘導体、4-トリフルオロメチル-7-ジメチルアミノクマリンなどのクマリン誘導体、及び、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピランなどのレーザー色素を使用することも出来る。

【0035】上記の様な疎水性の色素の内、油性アゾ染料などの油性染料は、文字通り有機溶媒には易溶性であり、単独では水に難溶性であるが、界面活性剤の存在により、水中へ可溶化しうる。この場合、該染料は界面活性剤のミセルに溶解するものと考えられている。したがって、可溶化する前と、本発明の方法で薄膜にした後では、該染料の粒子径及び/或は結晶型は変化する。一方、上記の様な色素の内、有機顔料は、水及び有機溶剤の両方に難溶性であり、界面活性剤の存在により、水中へ可溶化することは出来ないが、微粒子として分散することは出来る。ここで、有機顔料の多くは結晶多形を示し、結晶型及び結晶径によって色調が異なる場合が数多く知られており、又、有機溶剤中で有機顔料の結晶型が変化してしまう現象(結晶転移)及び結晶径が大きくなっていく現象(結晶成長)も数多く知られている。しかるに、界面活性剤を用いて水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ、微粒子と

して分散された状態においては、有機顔料の結晶転移及び/或は結晶成長は極めて起こりにくいことが知られている。即ち、本発明は、有機顔料の結晶転移及び/或は結晶成長を起こさずに、設計通りの色調で製造される色素の薄膜、その製造方法、及び、その色素の薄膜を用いるカラーフィルターを提供するものである。

【0036】近年、液晶カラーディスプレイ用カラーフィルターの要望が高まっているが、2次元マトリクス状に多数配置された三原色のカラーフィルター(画素)と、個々の画素に対応する液晶シャッターとの間隔が広いと、ディスプレイを見る目の位置によって、「色ずれ」が起こりやすいという問題がある。この問題を解決する為には、個々の画素に対応する液晶シャッターを駆動する透明電極の直上にカラーフィルターを設ければ良い。ところが、従来の色素薄膜の製造方法として広く用いられてきた塗工法及び電着法では、色素をバインダー樹脂とともに薄膜にする為、カラーフィルター中の色素濃度が、色素単独の場合よりも低下し、カラーフィルターとして要求される吸光度を達成する為には、色素単独の場合よりも膜厚を厚くする必要が生じ、その結果、電極の直上にカラーフィルターを設けると、液晶駆動に必要な電圧を高く設定する必要が生じ、新たに、液晶駆動電気回路の時間応答特性が悪化するという問題が発生する。本発明は、薄膜中のバインダー樹脂の量をゼロないし必要最小限に低減して吸光度を最大限に高めた色素の薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いるカラーフィルターを提供するものである。本発明のカラーフィルターは、液晶ディスプレイの他に、カラービデオ画像撮影用の撮像管や電荷結合素子(CCD)などにも使用することが出来る。

【0037】〔電子写真感光体〕本発明で使用するものの出来る疎水性の機能材料の内、光導電材料は紫外線、可視光線、及び/或は、赤外線の照射によって電荷キャリアを発生する電荷発生材と、電荷発生材から発生した電荷キャリアを輸送する電荷輸送材に分類することが出来、電荷発生材の具体例としては、特開昭47-37543号報、特公昭58-38465号報、特公昭60-45664号報、特公昭61-30265号報などに記載されている芳香族ビスアゾ化合物、特公平1-134368号報などに記載されている芳香族トリアゾ化合物、 $\chi$ 型無金属フタロシアニン、 $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニン、 $\alpha$ 型オキシバナジウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、ベリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、インダンスロンブルー及びジオキサジンバイオレットなどの芳香族縮合多環系化合物、ジケトピロロピロール誘導体などを挙げることが出来、又、電荷輸送材の具体例としては、1、1-ニ置換ヒドラジンと芳香族アルデヒド類から得られるヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジフェニルオキサジアゾール誘導体、2-アル

キルカルバゾール誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体などを挙げることが出来る。

【0038】導電性基板上に電荷発生材の薄膜及び電荷輸送材の薄膜を積層した構成の、いわゆる積層型電子写真感光体において、本発明の薄膜及びその製造方法は、電荷発生材の薄膜及びその製造方法として特に好適に用いることが出来る。即ち、第1に、積層型電子写真感光体において、電荷発生材の薄膜は、通常、導電性基板上に設けられる為、本発明の薄膜の製造方法を、極めて合理的に適用することが出来る。第2に、電荷発生材の薄膜の膜厚は、熱励起による電荷キャリア発生の影響を軽減させる為、出来る限り薄く、かつ、均一であることが望まれるが、本発明は、この要望を満足する薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いる電子写真感光体を提供する。第3に、該薄膜中の電荷発生材濃度は高いほど好ましいが、本発明は薄膜中のバインダー樹脂の量をゼロないし必要最小限に低減して電荷発生材濃度を最大限に高めた薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いる電子写真感光体を提供する。第4に、本発明の薄膜の製造方法を用いると、可燃性有機溶剤を用いずに電子写真感光体の製造が可能になり、製造設備コストの低減及びランニングコストの軽減を計ることが出来る。第5に、本発明の薄膜の製造方法では、電子写真感光体の導電性基板として広く用いられているアルミニウムを、問題なく使用することが出来る。尚、導電性基板をカソードとして作用させて定電流電解を行うことで、電極を構成する材質（アルミニウムなど）の溶出の起こらない電位で電解を行うことが出来る。

【0039】（光センサー）光センサーは、例えば、透明電極と、それに対向する電極の間に前記の電荷発生材及び電荷輸送材の薄膜を積層して設けた構成の機能素子であり、紫外線、可視光線、及び/或は、赤外線の入射を電圧又は電流の変化（電気信号）として検知するものである。その動作原理は前記の電子写真感光体の場合と同様である為、光センサーの電荷発生材の薄膜は出来る限り薄く、かつ、均一であり、薄膜中の電荷発生材濃度が高いことが望まれる。本発明は、これらの要求を満足する薄膜、その製造方法、及びその薄膜を用いた光センサーを提供するものである。

【0040】（太陽電池）太陽電池の構成として、例えば、透明電極と、それに対向する電極の間にp型半導体として作用する光導電材料及びn型半導体として作用する光導電材料を積層して設けたものが知られている。p型半導体として作用する光導電材料としては、例えば、無金属フタロシアニンを用いることが出来、n型半導体として作用する光導電材料としては、例えばペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体を用いることが出来る。太陽電池を地球上で使用する場合、利用可能なエネルギー密度は、さほどく高くない為、太陽電池を実用的なエネルギー源とする為には数平方メートル以上の大面積の

太陽電池を、出来る限り低い製造エネルギーコストで作成することが要求される。この様な大面積の素子を真空蒸着などの真空プロセスで製造することは製造エネルギーコストの面で好ましくない。一方、従来の湿式塗工法で、この様な大面積の素子を製造する場合、バインダー樹脂の使用が必須であり、薄膜中の光導電材料の濃度が低下する問題、及び、塗工溶剤として有機溶媒の使用が必須であり、安全及び環境保全の面で、製造エネルギーコストが不利になるという問題があった。本発明は、これらの課題を解決して、光導電材料の薄膜、その製造方法、及びその薄膜を用いた太陽電池を提供するものである。

【0041】（エレクトロルミネッセンス素子）エレクトロルミネッセンス素子は透明電極と電極の間にエレクトロルミネッセンス（電界発光）材料を積層した素子であり、硫化亜鉛（ZnS）などの無機電界発光材料を用いる方式（衝突型電界発光）と有機化合物を組合せて用いる方式（注入型電界発光）とが知られている。いずれの方式であっても、電極上に発光材料の膜を作成する際に、本発明薄膜の製造方法を適用することが出来る。従来は真空蒸着法又は塗工法で、作成されていたが、本発明は、真空プロセスや有機溶剤を用いる塗工法を用いずに製造される大面積の電界発光材料の薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いるエレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0042】（光記録媒体）近年、近赤外線レーザーを光源とする光記録方式及びその記録媒体が種々実用化されている。例えば、書き込み可能であるが、書き換え出来ない追記式光記録媒体に用いられる感光性色素の具体例としては、5-アミノ-8-(p-エトキシアニリノ)-2,3-ジシアノ-1,4-ナフトキノンのフタロシアニン誘導体、鉛フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体、銅ナフタロシアニンなどのナフタロシアニン誘導体、ヨウ化3,3'-ジエチルオキサトリカルボシアニンなどのシアニン色素、及び、ジチオラート系金属錯体などが知られている。又、書き換え可能な光記録媒体に用いられる感光性色素の例としてはスピロピラン系、フルギド系、チオインジゴ系、及び、1,2-ジアリールエテン系などのフォトクロミック色素が知られている。これらの色素を含有する光記録用薄膜を製造するには、従来、真空蒸着法又は塗工法が用いられてきたが、これらの従来の方法には、前述の様な装置上又は有機溶剤関連の課題がある。本発明の薄膜の製造方法を適用することで、真空装置や有機溶剤を用いずに、能率良く、光記録媒体を製造可能となる。光記録媒体の構成が金属の反射膜又は金属基板を含む場合、これらの金属をカソードとして作用させて、本発明の方法により光記録用色素の薄膜を製造することが出来る。又、電極上に作成した光記録用薄膜を別の基板上に転写しても良い。

【0043】（非線形光学素子）非線形光学素子は光の



高調波発生、非線形屈折、可飽和吸収、光カー効果や光双安定性などの非線形光学現象をデバイスとして応用するものである。これらの現象を発現する非線形光学材料を薄膜型又は導波路型の非線形光学素子として利用する場合、本発明の薄膜の製造方法を好適に適用することが出来る。本発明は、電極上に薄膜を形成するものであるから、2次の非線形光学効果発現の為電界を印加して配向を行う操作を行う場合に、特に好適である。又、非線形光学材料としてシアニン色素系の可飽和吸収色素の様に真空昇華出来ない材料を用いる場合も、本発明の薄膜の製造方法は適している。更に、バインダー樹脂を用いなくとも、薄膜を製造出来る点は、高い非線形光学効果を発現させる上で有利である。尚、非線形光学材料の具体例としては、例えばディスパース・レッド-1の様なアゾ色素の残基を側鎖として含有するポリ(メタクリル酸エステル)、チタニルフタロシアニン及びその誘導体、バナジルフタロシアニン及びその誘導体、ポリジアセチレン誘導体、及び、クロロアルミニウムフタロシアニンなどの可飽和吸収色素を挙げることが出来る。

【0044】〔電気光学素子〕電極間に薄膜をサンドイッチし、電界を印加して薄膜の線形又は非線形光学特性を変化させる電気光学素子を製造する上でも、本発明の薄膜の製造方法は好適に用いることが出来る。この場合の薄膜材料としては、上記の様な非線形光学材料の他、種々の液晶を用いることが出来る。又、本発明の方法により、液晶と高分子化合物を複合させた薄膜を製造し、電気光学素子として利用することも出来る。

【0045】〔フォトクロミック素子〕電極上にフォトクロミック材料の薄膜を形成した素子は、例えば上記の様な光記録媒体として利用出来る。

【0046】〔エレクトロクロミック素子〕透明電極上にエルビウムジフタロシアニン[Er(Pc)<sub>2</sub>]、ルテチウムジフタロシアニン[Lu(Pc)<sub>2</sub>]、テトラニトロフルオレノン、テオラシアノキノジメタン+テオラチアフルバレンなどのエレクトロクロミック材料を薄膜として設け、電解質溶液を介して対向電極から電圧を印加すると、電界の向き及び印加電圧に応じて、色が変化する。エレクトロクロミック材料を透明電極上に薄膜として付着させる工程に、本発明の薄膜の製造方法を好適に使用することが出来る。特に、本発明の方法の特徴として、バインダー樹脂を一切用いなくとも薄膜を作成出来る点、及び、エレクトロクロミック材料の微粒子が多孔性の薄膜を形成する点は、エレクトロクロミック素子の特性向上に役立つ。又、真空蒸着しにくいものであるが、使用が可能になる。

【0047】〔ガスセンサー〕ガスセンサーの一種に、気体の吸着による半導体の電気特性変化を検出する方法がある。このセンサーによって、酸素分子、一酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、アンモニア、硫化水素、炭化水素ガス、香り成分、悪臭成分などを検出出来るこ

とが知られている。ガスセンシング材料としては、例えば、酸化錫、酸化亜鉛などの無機半導体、及び、アントラセンの様な芳香族縮合多環化合物、β-カロチンの様なポリエン化合物、フタロシアニン誘導体などの有機化合物を用いることが出来る。ガスセンサーで特に重要な点は、検出対象のガスの吸着及び脱着速度を高めることであり、その為には、電極上に設けるガスセンシング材料の薄膜は、膜厚が均一で、かつ、出来る限り薄い多孔質の膜であることが望まれる。本発明の薄膜の製造方法は電極上に、この様な薄膜を作成する方法として、極めて優れている。

【0048】〔イオンセンサー〕イオンセンサーは、イオン選択電極とも呼ばれ、溶液中の特定のイオンを電気化学的に検出するものである。一例として、電極表面を、クラウンエーテル部分を含有する有機化合物の薄膜で覆ったものを挙げることが出来る。クラウンエーテルの環の大きさと、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオンなどのアルカリ金属陽イオンの大きさの関係によって、錯体形成に相違が生じ、これが電気化学的に検出される。本発明の薄膜の製造方法は電極上に、この様な薄膜を作成する方法として、極めて優れている。

【0049】〔レジスト膜〕半導体や電極の表面微細加工、カラー撮像素子や液晶カラーディスプレイのカラーフィルターのパターン加工などの表面加工に、フォトレジスト材料、電子線レジスト材料、X線レジスト材料などの薄膜が広く用いられている。レジスト材料の具体例として、1, 2-ナフトキノンアジド誘導体とフェノール樹脂からなるポジ型フォトレジスト、環化ゴムと芳香族ビスアジドからなるネガ型フォトレジスト、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸ヘキサフルオロプロピル)、ポリ(α-クロロアクリル酸トリフルオロエチル)などのポジ型電子線及びX線レジスト、ポリ(メタクリル酸グリシジル)などのネガ型電子線レジストなどを挙げることが出来る。これらのレジスト材料の薄膜を導電性基板又は電極の表面に作成する為の方法として、本発明の薄膜の製造方法を好適に適用することが出来る。例えば、ITO電極のパターニングの段階から、本発明のレジスト膜を採用すると、液晶カラーディスプレイ用カラーフィルター作成の全工程から、有機溶剤を用いる塗工プロセスをなくすことも可能になる。又、本発明では、レジスト膜製造と同等の手法により、導電性基板や電極表面の特定の部分について、特定のパターンで電気絶縁材料の薄膜を製造すること、導電性かつ溶融性の薄膜(導電性接着膜)を製造すること、又は、導電性かつ柔軟性の薄膜(導電性エラストマー膜)を製造することも可能である。

【0050】〔界面活性剤の役割及び具体例〕本発明で用いられる界面活性剤は、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の該疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基

を含有する界面活性剤であって、疎水性物質を水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中に可溶化又は分散させる能力を持つものであり、かつ、カソードとして作用する導電性基板又は電極を構成する成分の溶出の起こらない電位において電解を行った時、電解還元されうるものであれば任意のものを使用することが出来る。この様な界面活性剤の具体的な化学構造式を掲げると、例えば、前記の一般式〔I〕、〔II〕、又は、〔III〕で表されるアゾ化合物を好適に使用することが出来る。

【0051】前記の一般式〔I〕、〔II〕、又は、〔III〕で表されるアゾ化合物は1種類を単独で、又は、2種類以上を混合して、本発明で使用する事が出来る。

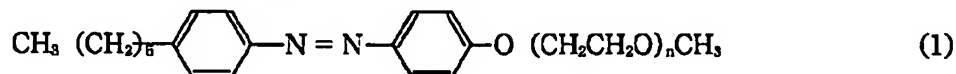
【0052】前記の一般式〔I〕、〔II〕、又は、〔III〕で表されるアゾ化合物は全て、分子中にポリ（オキシエチレン）部分〔-（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）n-〕又はポリ（オキシプロピレン）部分〔-〔CH（CH<sub>3</sub>）CH<sub>2</sub>O〕n-又は-〔CH<sub>2</sub>CH（CH<sub>3</sub>）O〕n-〕を有するが、ポリ（オキシエチレン）部分又はポリ（オキ\*

\*シプロピレン）部分の重合度、即ち、前記の一般式〔I〕、〔II〕、又は、〔III〕においてnで表される値は、特定の1種類の値である必要はなく、異なる重合度、即ち、異なるnの値のものの混合物として、本発明で使用する事が出来る。そこで、以下に掲げる具体例では、nの値を特定しないで示す。又、以下に掲げる具体例は、分子中にポリ（オキシエチレン）部分〔-（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）n-〕を含むものを例示するが、これらのポリ（オキシエチレン）部分をポリ（オキシプロピレン）〔-〔CH（CH<sub>3</sub>）CH<sub>2</sub>O〕n-又は-〔CH<sub>2</sub>CH（CH<sub>3</sub>）O〕n-〕又はポリ（オキシエチレン）及びポリ（オキシプロピレン）の共重合体に置き換えたものも、本発明で使用する事が出来る。

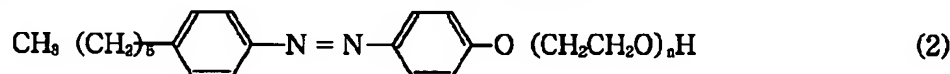
【0053】前記の一般式〔I〕で表されるアゾ化合物の具体例として、例えば、以下の化学構造式（1）ないし（78）の化合物を挙げることが出来る。

【0054】

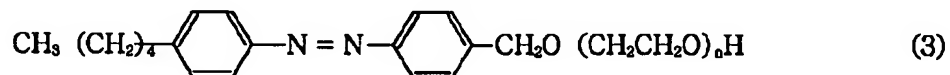
【化1】



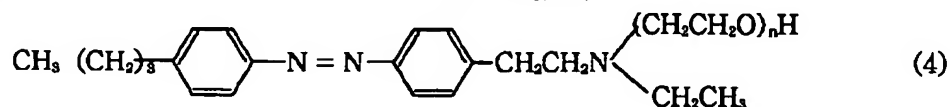
【0055】 ※ ※ 【化2】



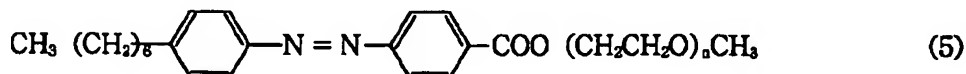
【0056】 ★ ★ 【化3】



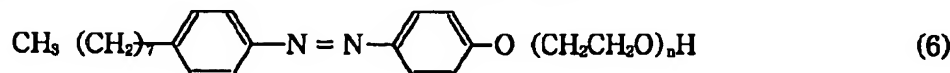
【0057】 ☆ ☆ 【化4】



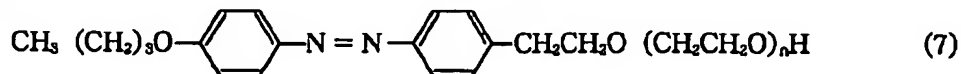
【0058】 ◆ ◆ 【化5】



【0059】 \*40\* 【化6】



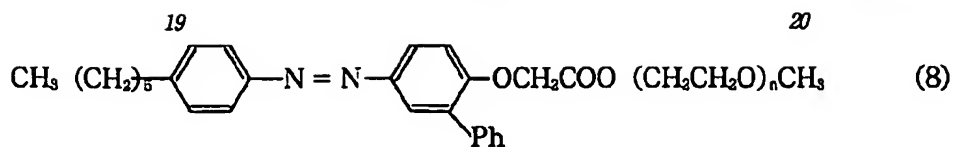
【0060】 ※ ※ 【化7】



【0061】 【化8】

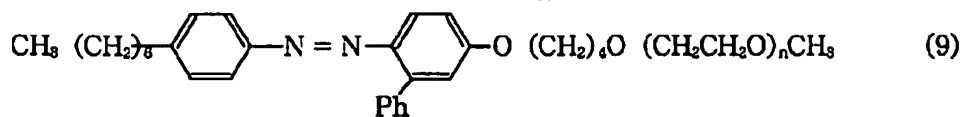
(11)

特開平7-62594



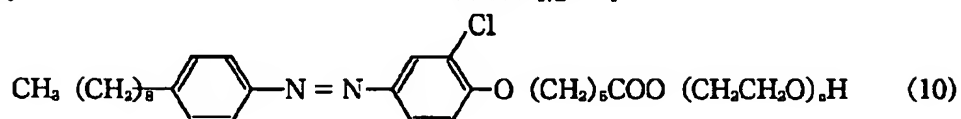
[0062]

\* \* [化9]



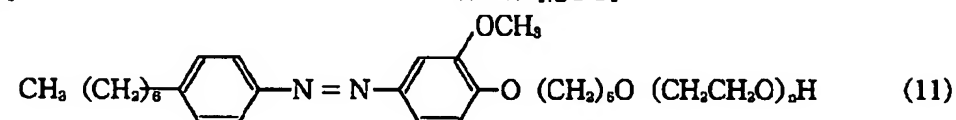
[0063]

※10※ [化10]



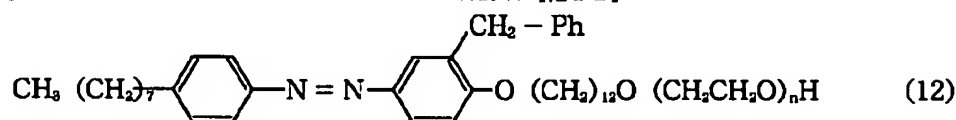
[0064]

★ ★ [化11]



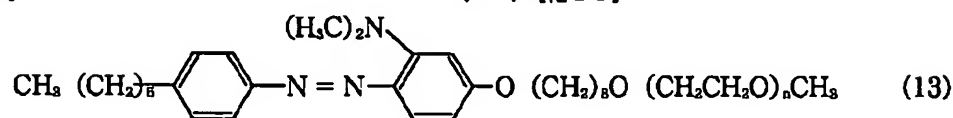
[0065]

☆20☆ [化12]



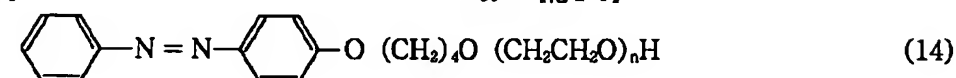
[0066]

◆ ◆ [化13]



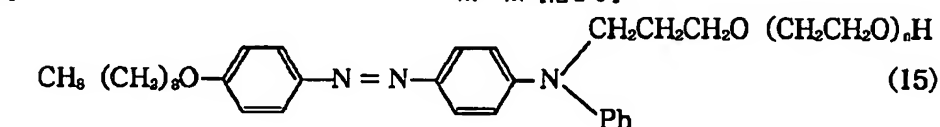
[0067]

\*30\* [化14]



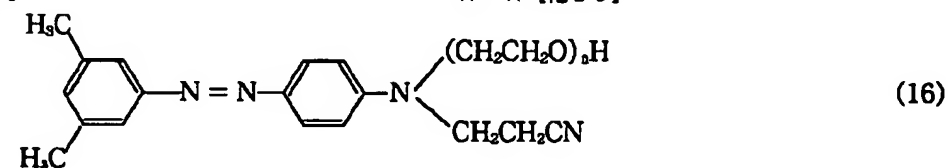
[0068]

※ ※ [化15]



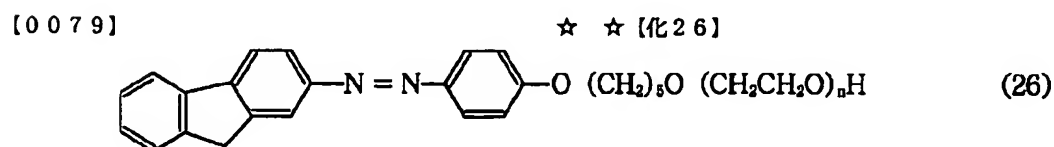
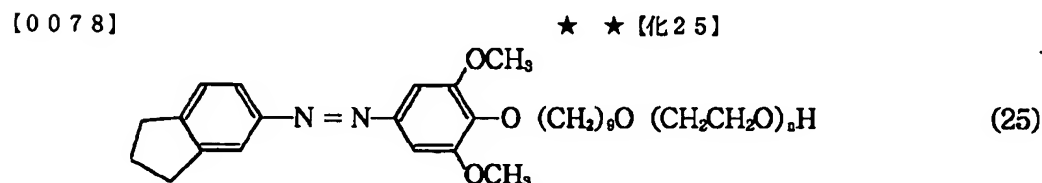
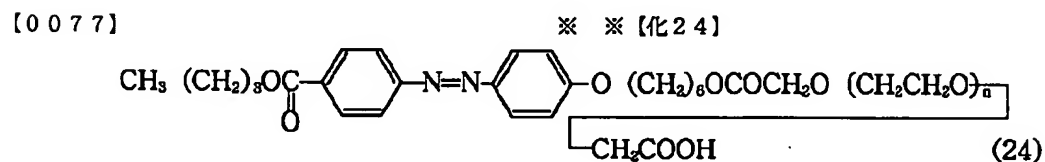
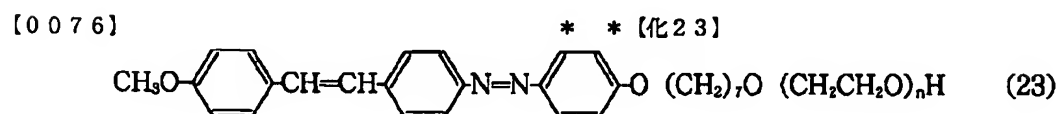
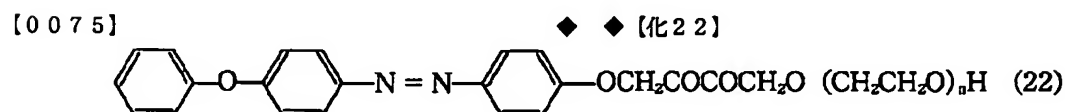
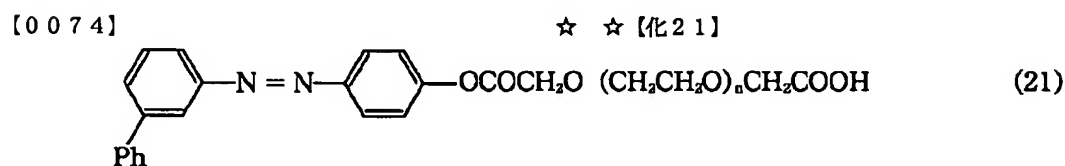
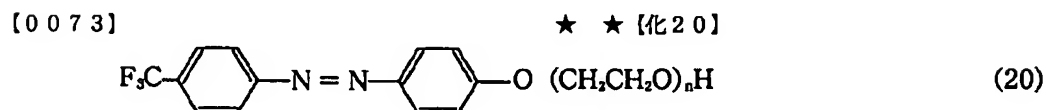
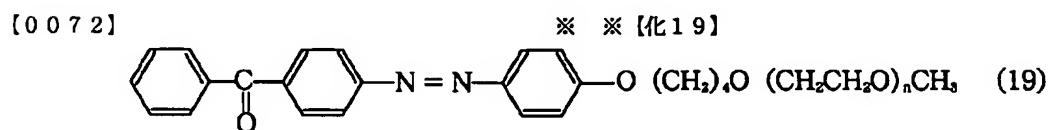
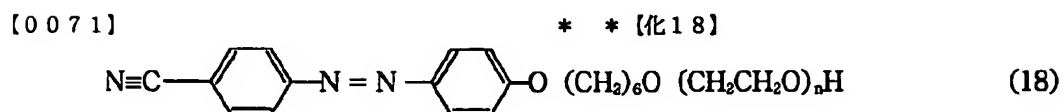
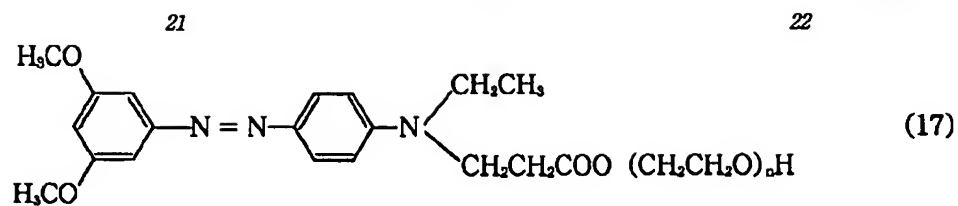
[0069]

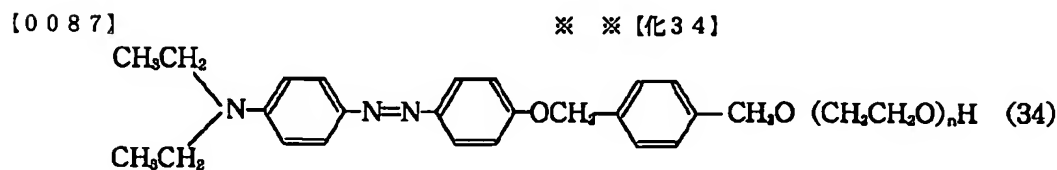
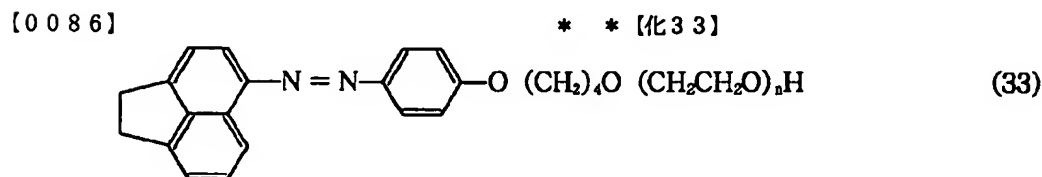
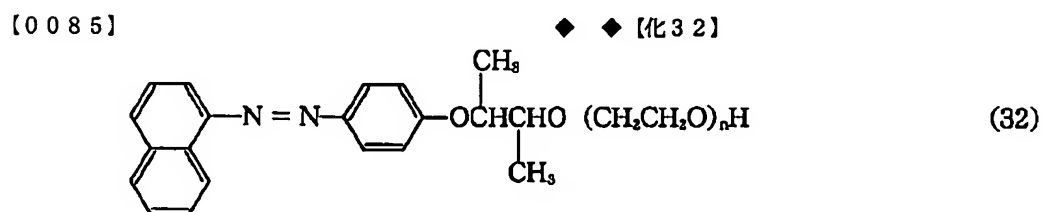
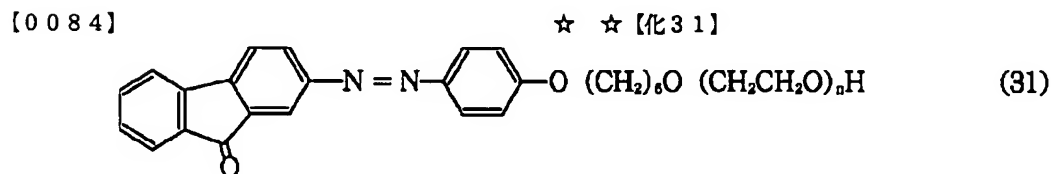
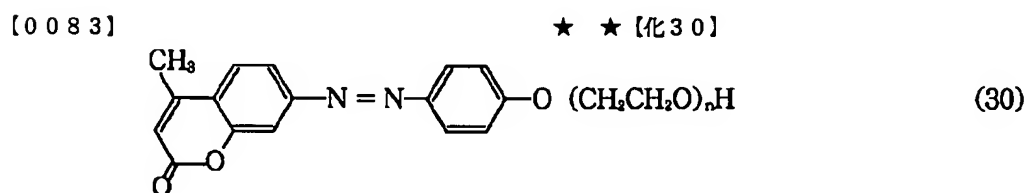
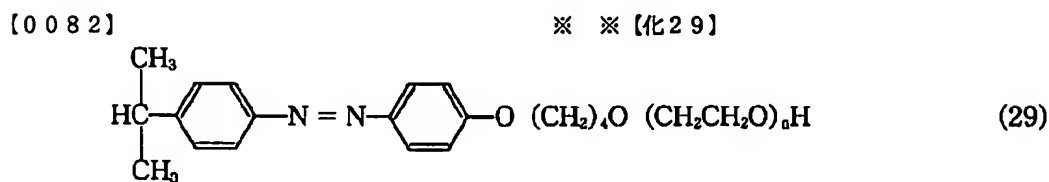
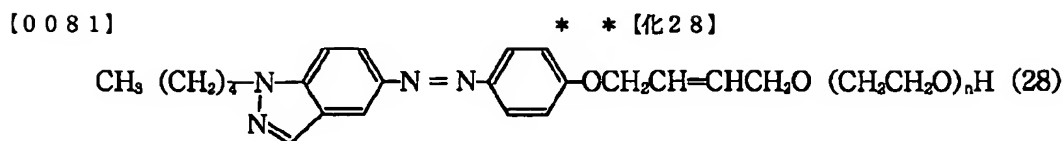
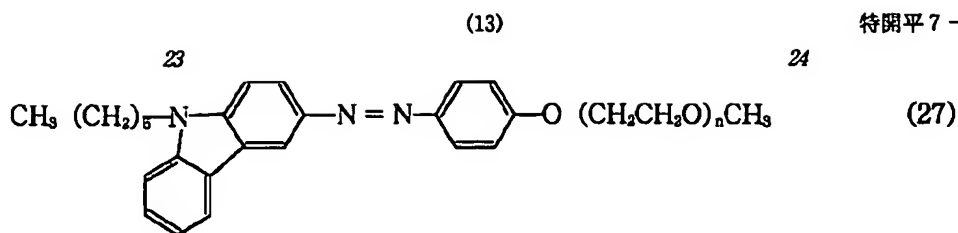
★ ★ [化16]

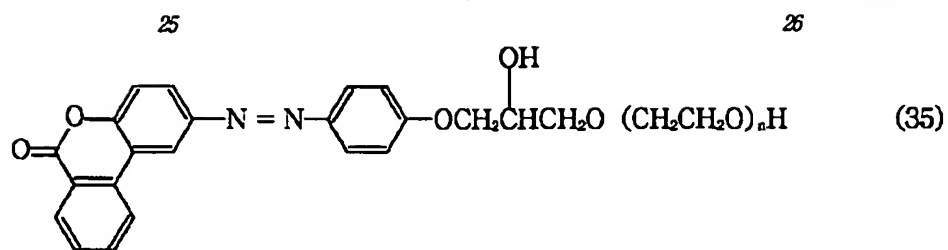


[0070]

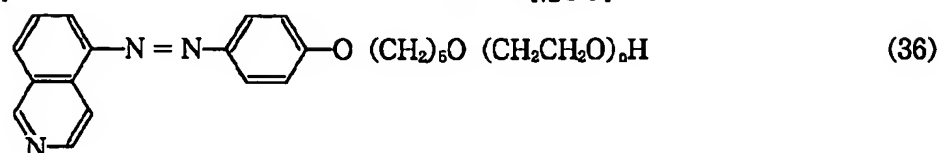
[化17]



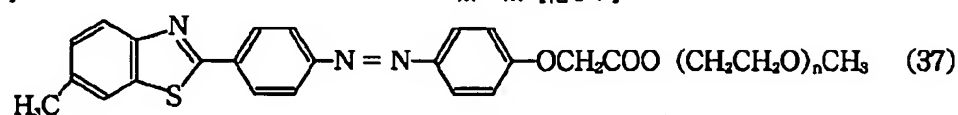




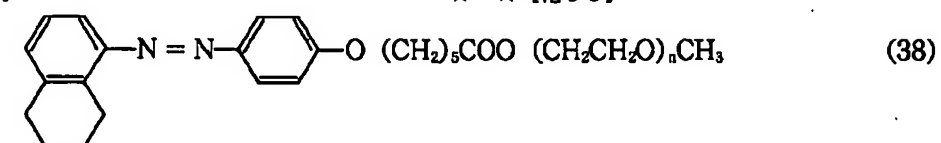
【0089】 \* \* 【化36】



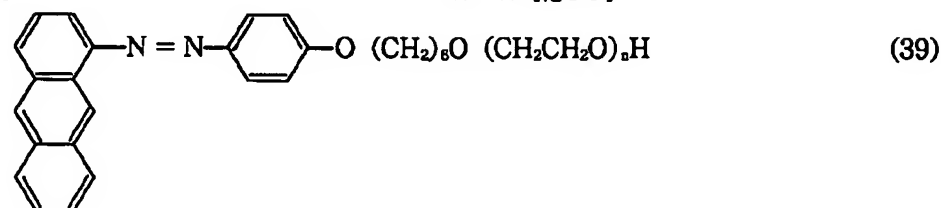
【0090】 ※ ※ 【化37】



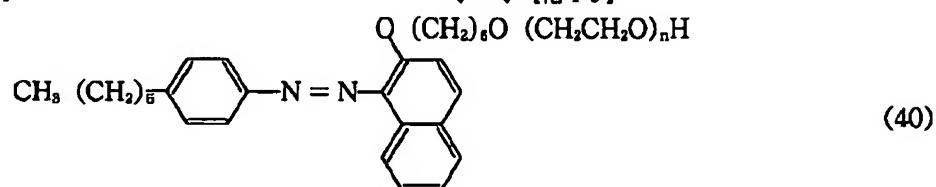
【0091】 ★ ★ 【化38】



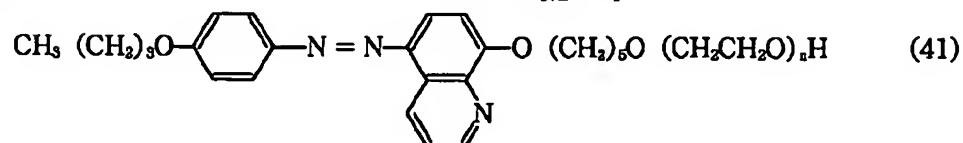
【0092】 ☆ ☆ 【化39】



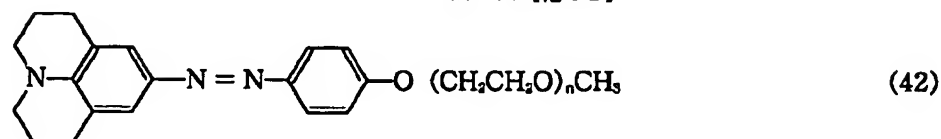
【0093】 ◆ ◆ 【化40】



【0094】 \* \* 【化41】



【0095】 ※ ※ 【化42】



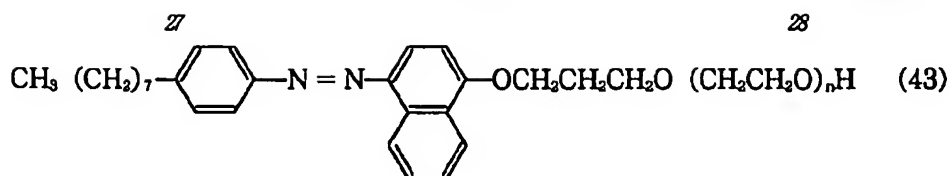
【0096】 50 【化43】



(15)

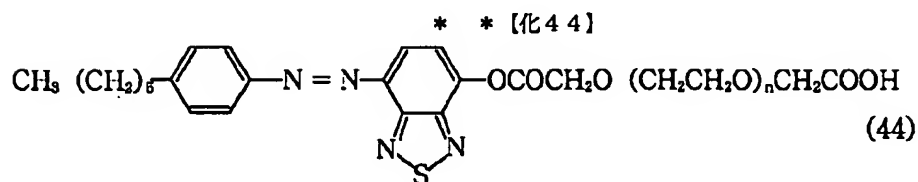
特開平 7-62594

28



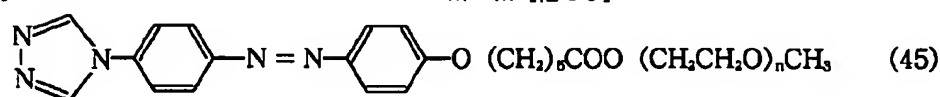
[0097]

\* \* [化44]



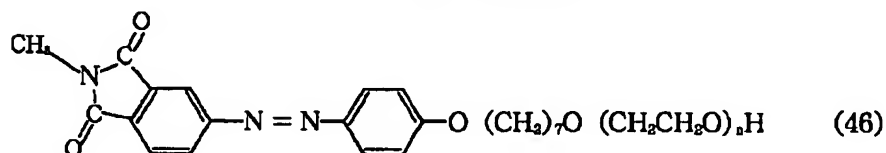
[0098]

※ ※ [化45]



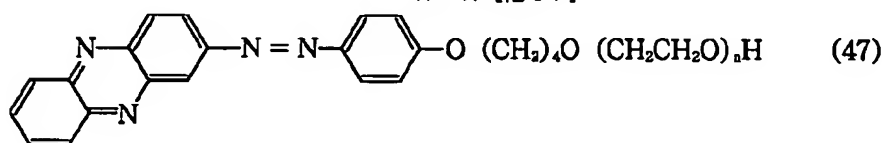
[0099]

★ ★ [化46]



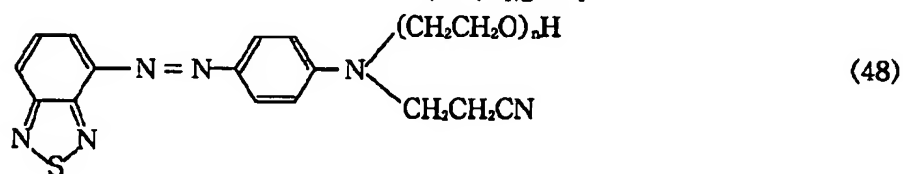
[0100]

☆ ☆ [化47]



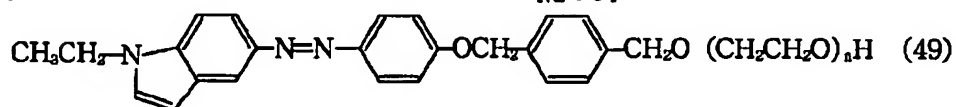
[0101]

◆ ◆ [化48]



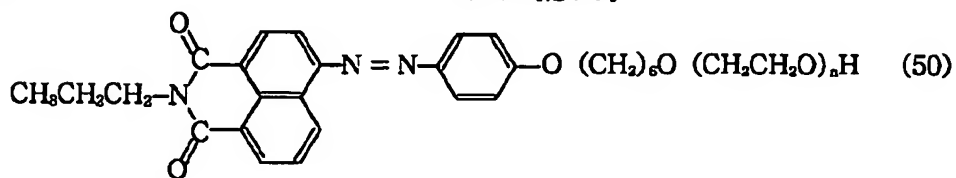
[0102]

\* \* [化49]



[0103]

※ ※ [化50]



[0104]

[化51]

30

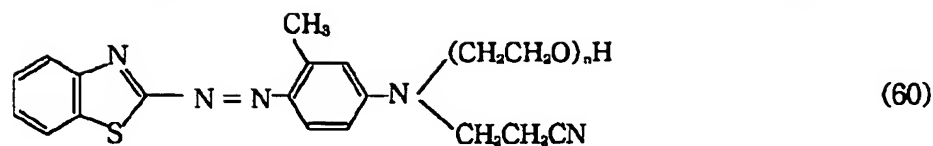
(51)

$$\text{CH}_3 \text{ (CH}_2\text{)}_5 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{O} \text{ (CH}_2\text{)}_8\text{O} \text{ (CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{CH}_3 \quad (52)$$
$$\text{Thiazole ring} - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} (\text{CH}_2)_6\text{O} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \quad (53)$$
$$\text{CH}_3\text{-C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{S-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_5\text{COO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H} \quad (54)$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \quad (55)$$
$$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{C}_4\text{H}_2\text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} (\text{CH}_2)_7 \text{O} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H} \quad (56)$$
$$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ | \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \quad (57)$$
$$\text{CH}_3 \text{ (CH}_2\text{)}_{18} \text{ S} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{N} \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \end{array} \text{ (CH}_2\text{)}_{14}\text{O (CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H} \quad (58)$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{-N=N-} \text{C}_6\text{H}_4\text{-O} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \quad (59)$$

**[0 1 1 3]** **[1 6 0]**

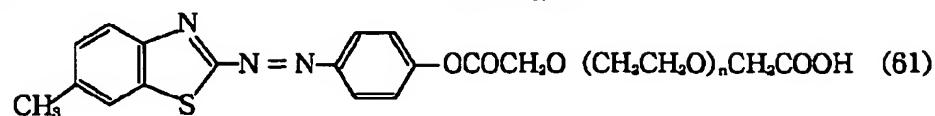
31

32



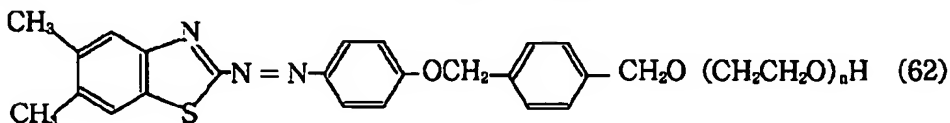
[0114]

\* \* [化61]



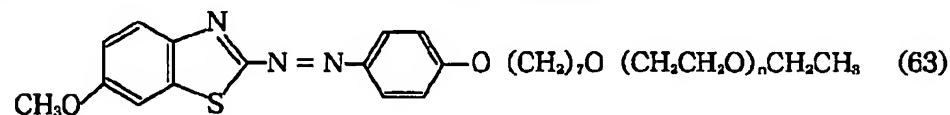
[0115]

※ ※ [化62]



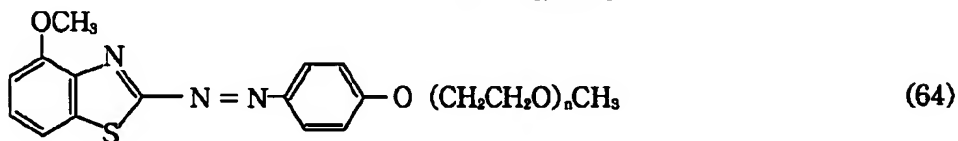
[0116]

★ ★ [化63]



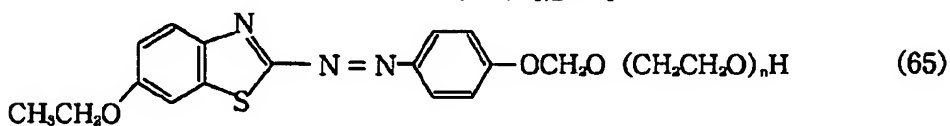
[0117]

☆ ☆ [化64]



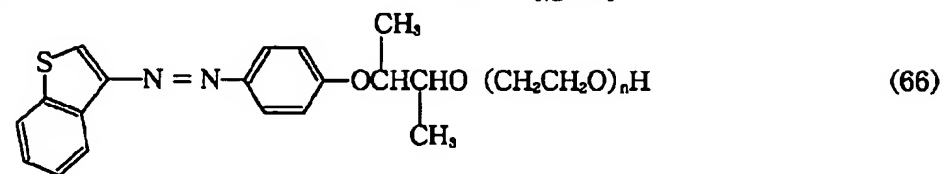
[0118]

◆ ◆ [化65]



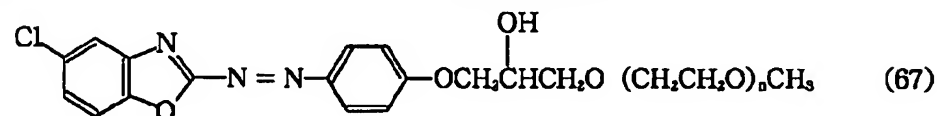
[0119]

\* \* [化66]



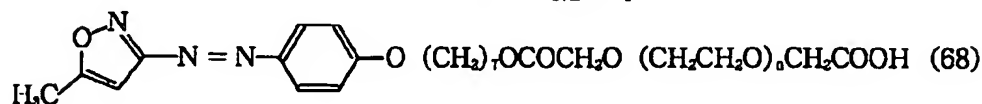
[0120]

※ ※ [化67]



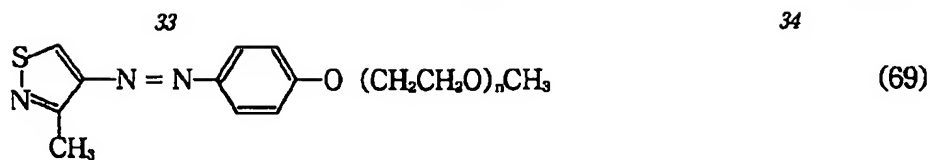
[0121]

★ ★ [化68]



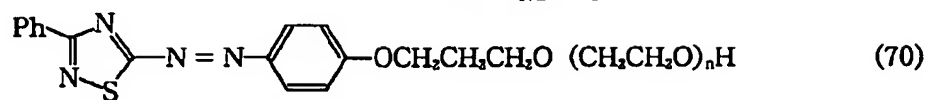
[0122]

[化69]



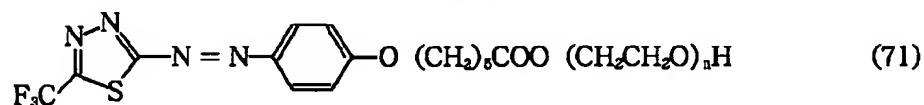
[0123]

\* \* [化70]



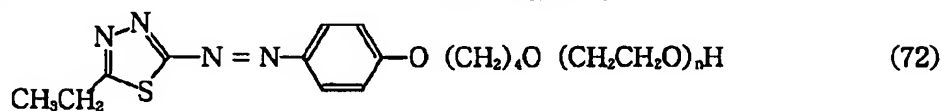
[0124]

※10※ [化71]



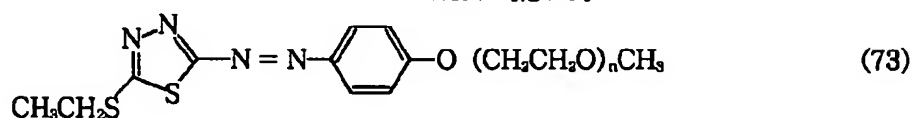
[0125]

★ ★ [化72]



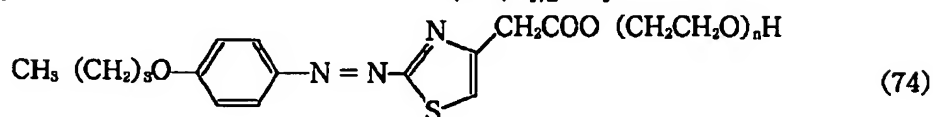
[0126]

☆20☆ [化73]



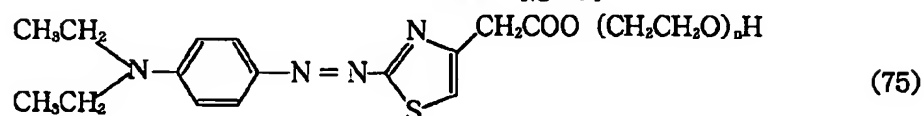
[0127]

◆ ◆ [化74]



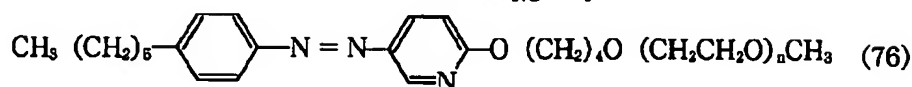
[0128]

\*30\* [化75]



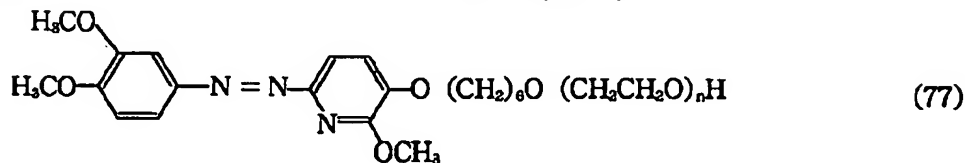
[0129]

※ ※ [化76]



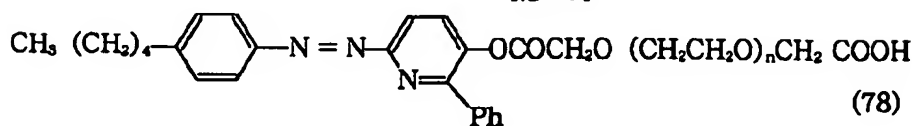
[0130]

★ ★ [化77]



[0131]

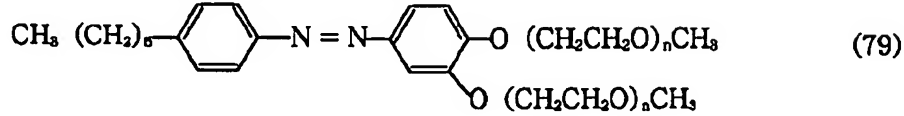
[化78]



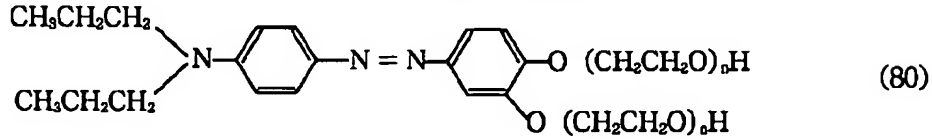
【0132】前記の一般式【I】で表される界面活性剤の具体例としては、例えば、以下の化学構造式(79)ないし(89)のアゾ化合物を挙げることが出来 \*

\*る。 【0133】

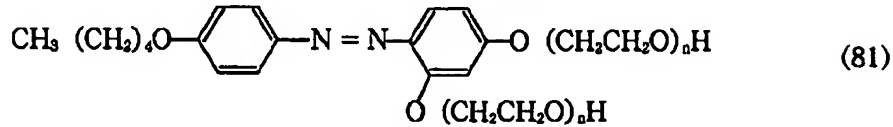
【化79】



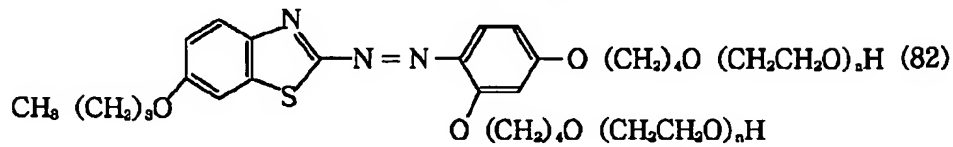
【0134】 ※ ※ 【化80】



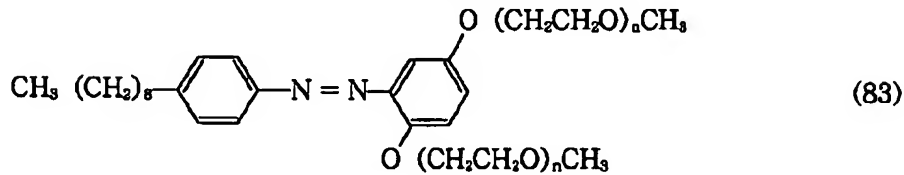
【0135】 ★ ★ 【化81】



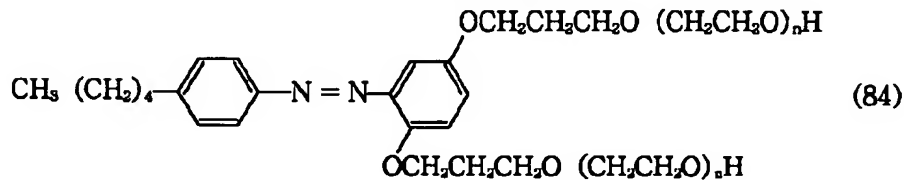
【0136】 ☆20☆ 【化82】



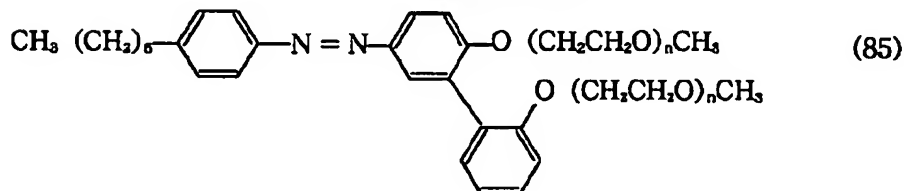
【0137】 ◆ ◆ 【化83】



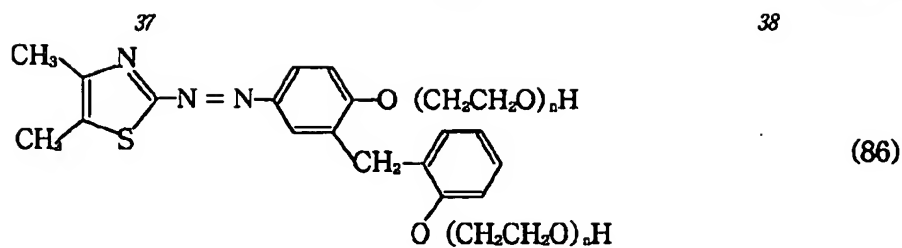
【0138】 \* \* 【化84】



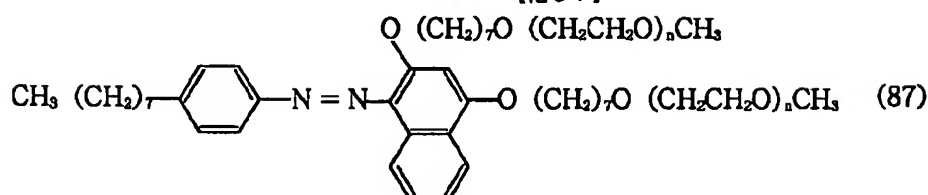
【0139】 ※40※ 【化85】



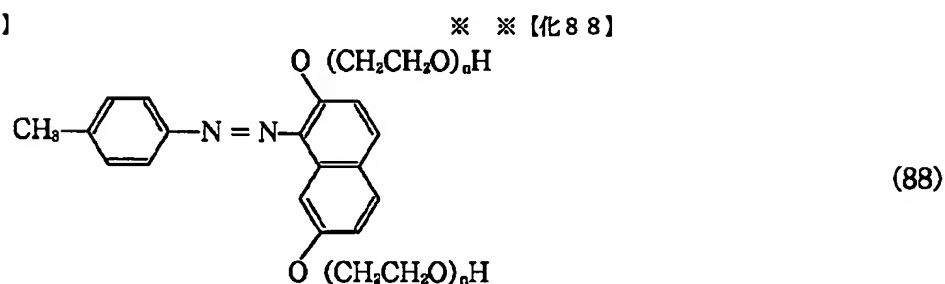
【0140】 【化86】



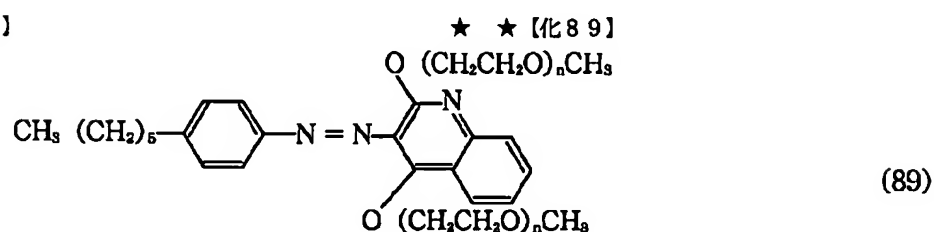
【0141】



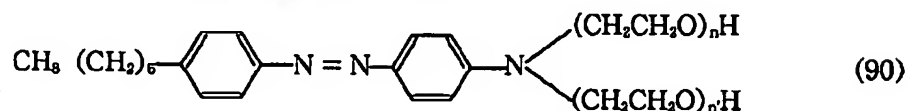
【0142】



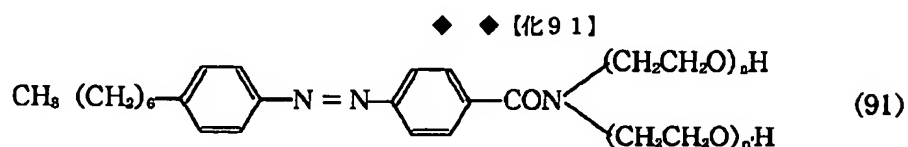
【0143】



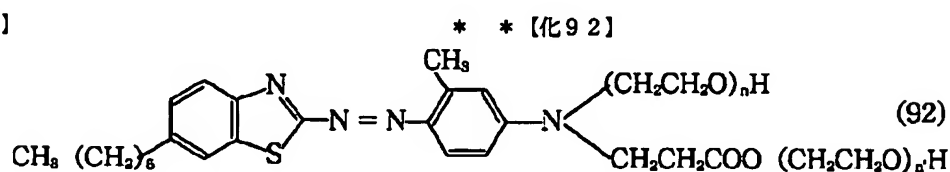
【0144】前記の一般式【III】で表される界面活性 30☆同一の値でなくともよい。  
 剤の具体例としては、例えば、以下の化学構造式 (90) 【0145】  
 ないし(100)のアゾ化合物を掲げることが出来る。尚、【化90】  
 以下の式で n'、n''、n''' は n と同義であり、n と ☆



【0146】



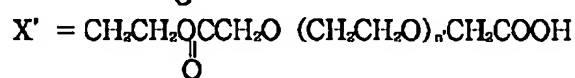
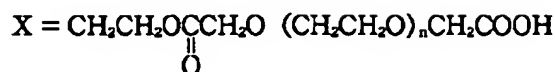
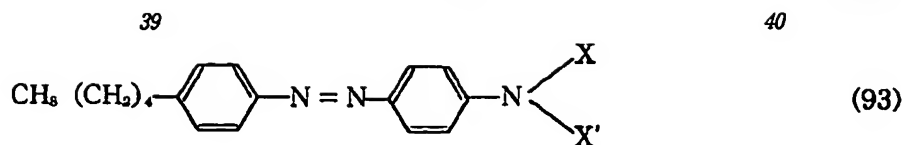
【0147】



【0148】

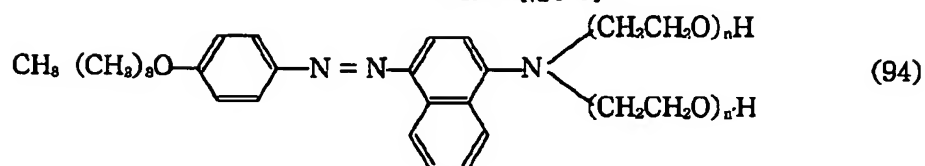
【化93】





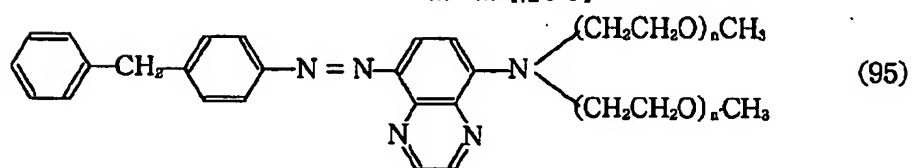
[0149]

\* 10 \* [化94]



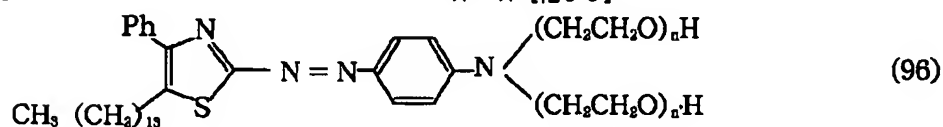
[0150]

※ ※ [化95]



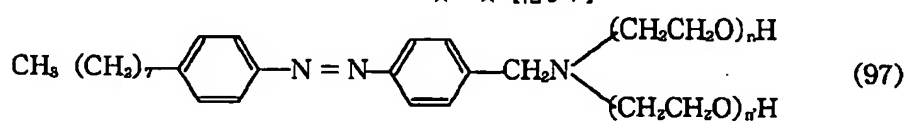
[0151]

★ ★ [化96]



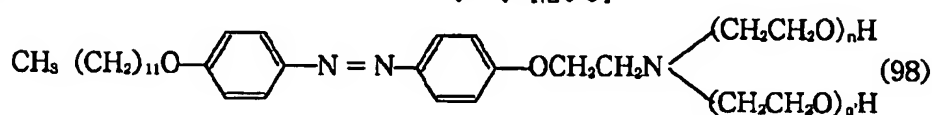
[0152]

☆ ☆ [化97]



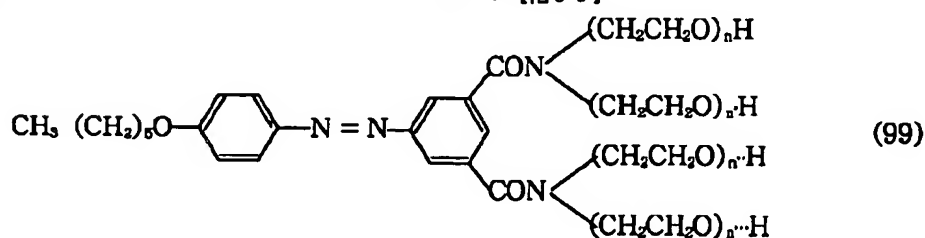
[0153]

◆ ◆ [化98]



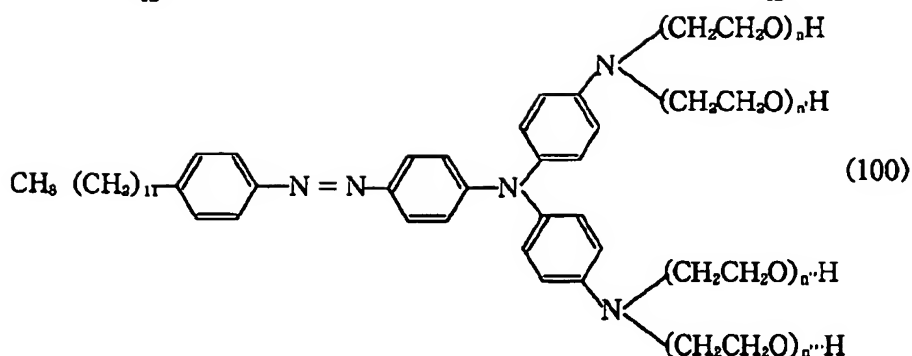
[0154]

\* \* [化99]



[0155]

[化100]



【0156】これらのアゾ化合物は公知の方法で合成することが出来る。例えば、前記の化学構造式(1)のアゾ化合物はp-n-ヘキシルアニリンをジアゾ化してフェノールとカップリングさせて合成した4-n-ヘキシル-4'-ヒドロキシアゾベンゼンと、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの末端ヒドロキシ基を三臭化リンで臭素化したものとを2-ブタノン中、炭酸カリウムの存在下、加熱する方法で合成することが出来る。

【0157】〔分散溶媒〕本発明において、疎水性物質の微粒子を分散する溶媒としては、水単独、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒を使用することが出来る。本発明の目的の一つは有機溶剤の使用にともなう火災の危険をなくすことにあるが、水と相溶性のある有機溶剤を、容量又は重量で等量以上の水と混合して使用することで、火災の危険は大幅に低減出来る。後で詳しく述べる様に、本発明で用いる溶媒は、支持電解質を添加する場合は、それを溶解するものでなければならぬ。水と相溶性のある有機溶剤を水と混合して使用する場合、この条件に注意する必要がある。好ましくない具体的として、例えばエタノールは水と混合した際、無機塩の溶解性を低減させることが知られている。有機溶媒単独で使用した場合でも支持電解質を溶解可能な有機溶媒を使用するのが好ましい。具体的にはアセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレンなどを好適に使用することが出来る。

【0158】〔支持電解質〕本発明では、アゾ化合物残基を含有する界面活性剤を水系溶媒中で電解還元する為、必要に応じて、支持電解質を添加し、溶解させて、電気伝導度を調整する。支持電解質を添加する時期としては、疎水性物質を可溶化又は分散した液を作成する際に、予め、添加しても良いし、疎水性物質を可溶化又は分散した液を作成した後で添加しても良い。この支持電解質の種類については、水単独又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒に溶解し、その電気伝導度を調整しうるものであれば、特に制限はなく、一般に用いられているものを使用することが出来る。具体的には、硫酸リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、過塩素酸リチウムなどのリチウム塩、硫酸ナトリ

ウム、酢酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどのナトリウム塩、硫酸カリウム、酢酸カリウム、臭化カリウムなどのカリウム塩、塩酸及び硫酸などの無機酸、酢酸及びクエン酸などの有機酸などを好適に用いることが出来る。

【0159】〔微粒子の粒子径〕本発明では、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤を用いて、疎水性物質を、水中又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中、支持電解質の存在下、微粒子として分散した分散液を用いる。分散液中の該微粒子のサイズは公知の方法で測定することが出来るが、微粒子の外形を球に近似した場合の直径（以下、これを「粒子径」と呼ぶ。）が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を、本発明では好適に用いることが出来る。更に好ましくは、粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子の分散液を好適に用いることが出来る。

【0160】〔分散方法〕疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤の存在下、水中又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中で、疎水性物質を粉碎、摩砕及び／或は超音波処理することで、好適な粒子径の微粒子分散液を製造し、本発明で使用する事が出来る。粉碎、摩砕又は超音波処理の為の装置としては、ペイントコンディショナー、ボールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザーなどの公知の分散機を使用することが出来る。

【０１６１】疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤の存在下、疎水性物質微粒子のスラリー又はペーストを、乾燥工程を経ることなく、水中又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ分散させて作成した分散液を、本発明で好適に使用することが出来る。

【0162】疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アソ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤の存在下、疎水性物質を水と相溶性のある有機溶媒中へ溶解した溶液を、水単独、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒と混合して、該疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として析

出させて作成した分散液を、本発明では好適に使用することが出来る。

【0163】〔電極及び電解装置〕本発明では、カソードとして作用する導電性基板及び電極の材質としては、導電性の材質であれば、任意のものを使用することが出来る。又、アノードとして作用する電極の材質としては金、白金などの貴金属、黒鉛、グラッシーカーボンなどを使用することが出来る。電解装置については、特殊なものは必要なく、使用する導電性基板の大きさ及び形に適合したものを使用すれば良い。例えば、図1に示す様なサイクリックボルタンメトリー測定などと兼用出来るもの、図3に示す様な平板状の導電性基板に適した形態のもの、図4に示す様な円筒状の導電性基板に適した形態のものを使用することが出来る。又、電解液容器（電解槽）の材質については、電解液中に溶け出したり、支持電解質などと反応したり、腐食したりしないものであれば任意のものが使用可能であり、例えば、ガラス、ホーロー、セラミック、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂などを使用することが出来る。

【0164】〔電解〕本発明では、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤を用いて、疎水性物質を、水中、又は、水と相溶性のある有機溶剤と水との混合溶媒中へ、可溶化した液又は微粒子として分散した液について、必要に応じて支持電解質を添加し、カソードとして作用する導電性基板又は電極を構成する成分の溶出の起こらない電位において電解を行い、カソード表面において、前記の界面活性剤を電解還元する。この電解還元の条件は、定電位電解又は定電流電解のいずれでも良い。前記の界面活性剤の電解還元の様子は、サイクリックボルタンメトリーの手法で解析することが出来る。後で実施例及び比較例を示して詳細に説明するが、サイクリックボルタモグラムで観察される還元波（拡散波）のピーク電位よりも負にカソードの電位を設定すれば、界面活性剤中のアゾ基部分を電解還元することが出来る。界面活性剤中のアゾ基部分が電解還元されることは、電解液の紫外・可視吸収スペクトルにおいて、芳香族アゾ基に帰属される吸収が減少することから確認することが出来る。電解還元による生成物の単離を試みたが、非常に不安定で構造を確認するに至っていない。界面活性剤中のアゾ基部分が電解還元されることで該活性剤の疎水性・親水性のバランスが崩れ、疎水性物質の可溶化状態又は分散状態が破壊されることは疑いない。

【0165】〔バインダー樹脂〕本発明の薄膜の製造方法の特徴の一つは、バインダー樹脂を用いずに疎水性物質の薄膜を電極上に製造しうる点であるが、必要に応じて、適切な量のバインダー樹脂を可溶化又は微粒子として分散させて、疎水性の機能材料と同時に成膜しても良い。本発明の薄膜の製造方法の特徴の一つとして、パイ

ンダー樹脂の使用量は、薄膜としての諸物性のみを考慮して決定することが出来る。即ち、塗工法の場合、塗工液としての性能を達成する為、バインダー樹脂の量及び種類が制約を受け、得られる膜の物性が犠牲になることがあるが、本発明では、このような制約を受けずに、バインダー樹脂の種類及び量を選択することが出来る。

【0166】本発明の薄膜の製造方法において、疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として分散した液へ、疎水性の熱可塑性樹脂を可溶化した液又は微粒子として分散させた液を添加して作成した薄膜を、該熱可塑性樹脂の溶融温度を越える温度まで加熱処理して薄膜を製造することが出来る。バインダー樹脂であって、水系媒体中へ、微粒子として分散させやすい疎水性の熱可塑性樹脂としては、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール誘導体、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂などを挙げることが出来、又、天然ゴム、再生ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ネオプレンゴム、ニトリルゴムなどのエラストマー樹脂を使用することも出来る。尚、疎水性部分と親水性部分から成る界面活性剤の疎水性部分が芳香族アゾ化合物残基を含有することを特徴とする界面活性剤を用いて熱可塑性樹脂を可溶化した液又は微粒子として分散させた液として、該界面活性剤を用いて、該樹脂のモノマーをエマルジョン重合して作成した液を使用することも出来る。

【0167】本発明の薄膜の製造方法において、疎水性物質を可溶化した液又は微粒子として分散した液へ、疎水性の熱可塑性樹脂を可溶化した液又は微粒子として分散させた液を添加して作成した薄膜を、該熱可塑性樹脂の熱変形温度を越える温度まで加熱し、熱間加圧処理して薄膜を製造することも出来る。この熱間加圧処理の際に、薄膜へ保護膜、強化膜、電極などを重ね合わせることも出来る。

【0168】本発明の薄膜の製造方法において、疎水性物質微粒子の分散液へ、紫外線照射、可視光線照射、赤外線照射、電子線照射、X線照射、 $\alpha$ 線照射、 $\beta$ 線照射、 $\gamma$ 線照射、又は、加熱により重合する疎水性のモノマー又はオリゴマーを前述の界面活性剤を用いて可溶化又は分散した液を混合して作成した薄膜を、前記のエネルギー線照射処理又は加熱処理して薄膜を製造しても良い。本発明で使用する事の出来る前記の様なモノマーの具体例としては、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ベンジルなどの単官能性モノマー、及び、メタクリル酸グリシジル、ケイ皮酸ビニル、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルシトラート、ペンタエリスリットトリアクリレート、ベン

タエリスリットテトラアクリラート、ジペンタエリスリットヘキサアクリラートなどの多官能性モノマーを挙げることが出来る。オリゴマーの具体例としては、不飽和ポリエステル系やエポキシアクリラート樹脂系のものを挙げることが出来る。これらのモノマー又はオリゴマーには、必要に応じて、重合開始剤を混合しても良い。これらのモノマー又はオリゴマーを、前述の界面活性剤を用いて水系溶媒中に可溶化又は分散したもの（エマルジョン）を使用することで、揮発性の有機化合物を単独で使用する場合よりも、火災等の危険性を低減することが出来る。

【0169】（転写）本発明の薄膜の製造方法において、カソードとして作用する導電性基板又は電極の表面に作成した薄膜を、別の基板（以下、転写基板と呼ぶ。）の上へ転写することも出来る。薄膜の基板が導電性である必要がない場合、及び、薄膜の基板が導電性では好ましくない場合、適当な転写基板上へ転写すれば良い。転写を円滑に行うためには、転写基板上に粘着性の接着層を設けることが好ましい。接着層の具体例としては、ポリ（アクリル酸エステル）系エマルジョン、ポリ（クロロブレン）接着剤、及び、ポリ（ブタジエン・スチレン）系接着剤などを挙げることが出来る。

【0170】

【実施例】以下、本発明の薄膜、その製造方法、及びその薄膜を用いる機能素子について実施例を示して、本発明を更に詳細に説明する。

【0171】実施例1（銅フタロシアニンの薄膜）

粉末状態を走査型電子顕微鏡で観察したときの粒子の最大径が $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、粉末X線回折のパターンが公知の $\beta$ 型の結晶型に帰属される銅フタロシアニンを、前記の化学構造式（1）のアゾ化合物において、ポリ（オキシエチレン）部分の重合度 $n$ が16のものを主成分とする界面活性剤を用いて、水中に、支持電解質としての塩酸の存在下、超音波照射して分散した。このとき、分散液中における各成分の濃度を、界面活性剤について $0.5\text{g}/\text{dm}^3$ （ $0.5\text{mmol}/\text{dm}^3$ ）、 $\beta$ 型銅フタロシアニンについて $5\text{mmol}/\text{dm}^3$ 、支持電解質について $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ になる様調節した。

【0172】この分散液 $10\text{mg}$ をガラス板に塗布し、減圧下乾燥してから、走査型電子顕微鏡（倍率1万倍）で観察したところ、銅フタロシアニンの粒子径は粉末状態で観察した場合と同等であった。

【0173】この分散液を図1に示す電解装置に仕込み、まず、サイクリックボルタメトリーの測定を行った。動作電極としてグラッシーカーボン電極（表面積 $0.082\text{cm}^2$ ）、対極として白金網、参照電極として飽和甘コウ電極（以下、SCEと略記する。）を用い、動作電極及び対極を分散液中に、参照電極を支持電解溶液中に配置し、動作電極の電位掃引及び電位設定に

ポテンシostat（日厚計測、NPGFZ-2501-A型）を用い、サイクリックボルタモグラムの記録はX-Yレコーダー（理研電子、F-3DP型）で行い、動作電極の電位掃引速度 $300\text{mV}/\text{s}$ にて多重掃引した結果を図2に示す。この結果から、カソードの電位を還元波Pcのピーク電位 $[-0.37\text{V}$ （対SCE）]よりも負、例えば $-0.5\text{V}$ （対SCE）に設定すれば、電解還元を行うことが出来ることが判る。

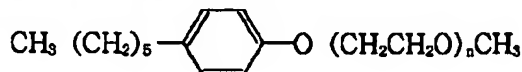
【0174】次いで、改めて分散液を図1に示す電解装置に仕込み、幅 $10\text{mm}$ 、長辺 $20\text{mm}$ 、厚さ $1.1\text{mm}$ のガラス板の1面に形成されたインジウム・錫複合酸化物薄膜（以下、ITOと略記する。）を分散液に長辺方向に $10\text{mm}$ 浸けて、これをカソードとし、白金網をアノード、SCEを参照電極として用いて、ポテンシostatにてカソードへの印加電圧を $-0.5\text{V}$ （対SCE）に調節し、温度 $25^\circ\text{C}$ において、定電位電解し、クーロメーター（電量計）で電気量を測定した。電解開始後、約30分を要し、カソードの電極表面積 $1\text{cm}^2$ 当たり30ミリクーロンの電気量を流し、カソード（ITO電極）上に緑味青色の薄膜（幅 $10\text{mm}$ 、長さ $10\text{mm}$ ）を製造した。電解終了後、ITO電極を引き上げ、イオン交換水で洗浄し、 $60^\circ\text{C}$ に制御した送風式乾燥機中で乾燥した。

【0175】この膜の表面及び断面を走査型電子顕微鏡（倍率1万倍）で観察したところ、最大粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下の粒子が密集して多孔性の膜を形成していることが判った。又、この膜の透過スペクトルパターン及びX線回折パターンは、前記で使用したのと同質のITO電極上に、 $\beta$ 型銅フタロシアニン分散液を塗工法で成膜したものと一致した。即ち、使用した顔料（ $\beta$ 型銅フタロシアニン）の粒子径及び結晶型を変えずに、その顔料の薄膜を製造することが出来たことが確認された。

【0176】更に、膜厚の均一性を検査する為、前記の薄膜が形成されたITO／ガラス基板を精密X-Y-Zステージに取り付け、ヘリウム・ネオンレーザー（発振波長 $632.8\text{nm}$ ）のビームをビームスプリッターで2方向に別け、一方のビームを焦点距離 $50\text{mm}$ 、開口数 $0.65$ のレンズで照射点での直径 $5\mu\text{m}$ 以下に集光して前記の薄膜へ垂直に照射し、照射位置を、照射光の方向をZ軸としたときのX軸方向及びY軸方向に各々移動させながら、各照射点における透過光の強度 $I$ をフォトダイオードで検出し、他方のビームの強度 $I_0$ をもう一つのフォトダイオードで検出し、強度比 $I/I_0$ を調べた。薄膜の全幅 $10\text{mm}$ 及び長辺 $10\text{mm}$ の範囲で測定した強度比 $I/I_0$ の位置による変動 $[\Delta(I/I_0)]$ は極めて小さく、薄膜の膜厚の均一性が極めて高いことが確認された。

【0177】最後に、薄膜の形成された導電性基板（ITO電極）の表面に変化が起きていないことを確認する為、前記の薄膜が形成されたITO／ガラス基板を中性

洗浄剤（東京ガラス機器株式会社「ファインクリーン70」の水溶液中に浸し、超音波処理して顔料の薄膜を除去した後、ITO電極の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、本発明の薄膜の製造方法の処理の前後で、ITO電極表面に変化は認められなかった。



においてポリ（オキシエチレン）部分の重合度nが16の化合物を主成分とする、芳香族アゾ残基部分を含有しない界面活性剤を用いた他は実施例1と同様に作成したβ型銅フタロシアニンの分散液について、実施例1と同様にカソード（ITO電極）への印加電圧を-0.5V（対SCE）に調節して電解を試みたが、電解による電流は流れず、カソードへの色素の付着も観察されなかった。そこで、カソードへの印加電圧を、徐々に-0.5V（対SCE）よりも負に設定していったが、水の電気分解が起こる電位に至るまでは、電解による電流は流れず、カソードへの色素の付着も観察されなかった。実施例1及び比較例1の知見の比較から明らかな様に、芳香族アゾ化合物残基を含む界面活性剤を用いたとき、電気分解による電流が流れ、カソード上に薄膜が形成されることが判る。

#### 【0180】実施例2〔銅フタロシアニンの薄膜〕

カソードとして、ITOの代わりに銅板を用い、電気をカソードの電極表面積1cm<sup>2</sup>当たり145ミリクーロンとした以外は実施例1と同様に、銅板上にβ型銅フタロシアニンの薄膜を製造した。又、実施例1と同様に、薄膜形成の前後で、導電性基板の表面（銅板）に変化が起きていないことを確認した。

#### 【0181】実施例3〔銅フタロシアニンの薄膜〕

カソードとして、ITOの代わりにステンレススチール（SUS304）の板を用い、電気をカソードの電極表面積1cm<sup>2</sup>当たり151ミリクーロンとした以外は実施例1と同様に、ステンレススチール上にβ型銅フタロシアニンの薄膜を製造した。又、実施例1と同様に、薄膜形成の前後で、導電性基板の表面（ステンレススチール）に変化が起きていないことを確認した。

#### 【0182】実施例4〔銅フタロシアニンの薄膜〕

カソードとして、ITOの代わりにアルミニウム板を用い、電流密度50μA/cm<sup>2</sup>で1時間、定電流電解を行った以外は実施例1と同様に、アルミニウム板上にβ型銅フタロシアニンの薄膜を製造した。又、実施例1と同様に、薄膜形成の前後で、導電性基板の表面（アルミニウム）に変化が起きていないことを確認した。

#### 【0183】実施例5〔ベリレンマルーンの薄膜〕

実施例1における銅フタロシアニンの代わりに顔料としてベリレンマルーン（最大粒子径0.10μm以下）を使用し、濃度を、界面活性剤について0.75g/dm

#### \*【0178】比較例1

実施例1における化学構造式（1）の界面活性剤の代わりに、下記の化学構造式（101）

【0179】

【化101】

（101）

（0.75mmol/dm<sup>3</sup>）、顔料について15mmol/dm<sup>3</sup>とし、1時間の電解でカソードの電極表面積1cm<sup>2</sup>当たり30ミリクーロンの電気を流した以外は実施例1と同様に、ITO電極上に赤色の薄膜を製造した。

#### 【0184】実施例6〔ベリレンマルーンの薄膜〕

カソードとして、ITOの代わりに銅板を用い、電気をカソードの電極表面積1cm<sup>2</sup>当たり29ミリクーロンとした以外は実施例5と同様に、銅板上にベリレンマルーンの薄膜を製造した。

#### 【0185】実施例7〔ベリレンマルーンの薄膜〕

カソードとして、ITOの代わりにアルミニウム板を用い、50μA/cm<sup>2</sup>で1時間、定電流電解を行った以外は実施例5と同様に、アルミニウム板上にベリレンマルーンの薄膜を製造した。

#### 【0186】実施例8〔C. I. ピグメントイエロー12の薄膜〕

実施例1における銅フタロシアニンの代わりに顔料としてC. I. ピグメントイエロー12（最大粒子径0.2μm以下）を使用し、濃度を顔料について10mmol/dm<sup>3</sup>とし、40分間の電解でカソードの電極表面積1cm<sup>2</sup>当たり62ミリクーロンの電気を流した以外は実施例1と同様に、ITO電極上に黄色の薄膜を製造した。

#### 【0187】実施例9〔C. I. ピグメントイエロー12の薄膜〕

カソードとして、ITOの代わりに銅板を用い、電気をカソードの電極表面積1cm<sup>2</sup>当たり103ミリクーロンとした以外は実施例8と同様に、銅板上にC. I. ピグメントイエロー12の薄膜を製造した。

#### 【0188】実施例10〔C. I. ピグメントイエロー12の薄膜〕

カソードとして、ITOの代わりにアルミニウム板を用い、電流密度50μA/cm<sup>2</sup>で1時間、定電流電解を行った以外は実施例8と同様に、アルミニウム板上にC. I. ピグメントイエロー12の薄膜を製造した。

#### 【0189】実施例11～70〔モノクロ銅フタロシアニンの薄膜〕

実施例1における銅フタロシアニンの代わりに顔料としてモノクロ銅フタロシアニン（最大粒子径0.2μm以下）を使用し、実施例1における化学構造式（1）（主成分のn=16）の界面活性剤の代わりに表1に記

載の化学構造式番号のアゾ化合物を界面活性剤として用い、超音波処理の代わりにボールミルで分散を行い、ITO電極の代わりに表1に記載の材質の基板をカソードとして用い、電流密度  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  で1時間、定電

流電解を行った以外は実施例1と同様にして、電極上に青色の薄膜を製造した。

【0190】

【表1】

実施例番号	界面活性剤の 化学構造式番号	ポリ (オキシエチレン) 部分の重合度 n (主成分)	導電性基板 (電 極) の材質
実施例 1 1	(1)	20	アルミニウム
実施例 1 2	(2)	22	真鍮
実施例 1 3	(4)	15、16、17	ITO
実施例 1 4	(5)	11、12	ITO
実施例 1 5	(6)	16	ITO
実施例 1 6	(9)	20	SUS316
実施例 1 7	(10)	13	SUS316
実施例 1 8	(12)	35	銅
実施例 1 9	(13)	16	チタン
実施例 2 0	(15)	45	ジュラルミン
実施例 2 1	(16)	22	SUS304
実施例 2 2	(17)	35	アルミニウム
実施例 2 3	(19)	45	アルミニウム
実施例 2 4	(20)	18、19、20	鍍金
実施例 2 5	(22)	26	金
実施例 2 6	(23)	35	金
実施例 2 7	(25)	9	ロジウム
実施例 2 8	(27)	11、12	パラジウム
実施例 2 9	(28)	22	ITO
実施例 3 0	(29)	22	ITO
実施例 3 1	(32)	18	ITO
実施例 3 2	(34)	26	白金
実施例 3 3	(35)	30	金



実施例 34	(37)	45	錫
実施例 35	(38)	16	SUS304
実施例 36	(39)	13	ニッケル
実施例 37	(41)	30	ニッケル
実施例 38	(43)	30	銅
実施例 39	(44)	6、7、8	銅
実施例 40	(46)	13	真鍮
実施例 41	(48)	22	ITO
実施例 42	(50)	20	パラジウム
実施例 43	(51)	22	銀
実施例 44	(52)	16	白金
実施例 45	(54)	18	ITO
実施例 46	(56)	22	アルミニウム
実施例 47	(57)	13	アルミニウム
実施例 48	(59)	35	アルミニウム
実施例 49	(61)	20	ITO
実施例 50	(62)	13	ITO
実施例 51	(64)	16	金
実施例 52	(65)	22	銀
実施例 53	(68)	6、7、8	ITO
実施例 54	(69)	19、20、21	ITO
実施例 55	(70)	13	ITO
実施例 56	(72)	16	銅
実施例 57	(74)	26	銅
実施例 58	(75)	22	アルミニウム
実施例 59	(77)	13	金
実施例 60	(78)	20	ITO

実施例 61	(79)	17	SUS304
実施例 62	(81)	23	SUS304
実施例 63	(84)	9	SUS304
実施例 64	(86)	22	ITO
実施例 65	(87)	13	ITO
実施例 66	(89)	11、12	銀
実施例 67	(91)	14	銀
実施例 68	(94)	22	白金
実施例 69	(96)	22	アルミニウム
実施例 70	(99)	14	アルミニウム

【0191】実施例 71～110（ジアントラキノニル  
レッド A3B の薄膜）  
実施例 1 における銅フタロシアニンの代わりに顔料とし

てジアントラキノニルレッド A3B（最大粒子径 0.1  
0 μm 以下）を使用し、実施例 1 における化学構造式  
（1）（主成分の n=16）の界面活性剤の代わりに表

2に記載の化学構造式番号のアゾ化合物を界面活性剤として用い、超音波処理の代わりにサンドミルで分散を行い、ITO電極の代わりに表2に記載の材質の基板を電極として用い、電流密度  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  で1時間、定

電流電解を行った以外は実施例1と同様にして、電極上に赤色の薄膜を製造した。

【0192】

【表2】

実施例番号	界面活性剤の 化学構造式番号	ポリ(オキシエチレン) 部分の重合度(主成分)	導電性基板(電 極)の材質
実施例71	(3)	18	ITO
実施例72	(7)	22	ITO
実施例73	(8)	16	ITO
実施例74	(11)	13	アルミニウム
実施例75	(14)	13	アルミニウム
実施例76	(18)	22	SUS316
実施例77	(21)	20	SUS316
実施例78	(24)	6、7、8	真鍮
実施例79	(26)	35	銅
実施例80	(30)	22	SUS304
実施例81	(31)	22	SUS304
実施例82	(33)	18	アルミニウム
実施例83	(36)	22	アルミニウム
実施例84	(40)	22	金
実施例85	(42)	17	金
実施例86	(45)	16	チタン
実施例87	(47)	22	SUS316
実施例88	(49)	35	ITO
実施例89	(53)	22	ITO
実施例90	(55)	22	ロジウム
実施例91	(58)	22	パラジウム
実施例92	(60)	26	白金
実施例93	(63)	30	白金

実施例 94	(66)	18	SUS304
実施例 95	(67)	16	SUS304
実施例 96	(71)	13	ニッケル
実施例 97	(73)	16	ニッケル
実施例 98	(76)	16	銀
実施例 99	(80)	13	銀
実施例 100	(82)	18	パラジウム
実施例 101	(83)	16	ITO
実施例 102	(85)	16	ITO
実施例 103	(88)	22	金
実施例 104	(90)	22	チタン
実施例 105	(92)	13	ITO
実施例 106	(93)	20	ITO
実施例 107	(95)	16	白金
実施例 108	(97)	22	アルミニウム
実施例 109	(98)	22	アルミニウム
実施例 110	(100)	13	アルミニウム

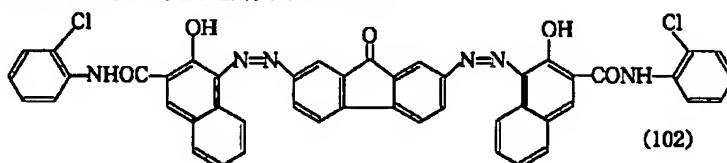
## 【0193】実施例 111〔電子写真感光体〕

特公昭 60-45664 号報に記載の合成方法に従い、下記の化学構造式 (102) のビスアゾ系電荷発生材を N, N-ジメチルホルムアミド中で合成し、同じ溶剤で加熱洗浄した後、溶剤を水で置換し、濾過ケーキを水と攪拌して水ペーストを得た。この水ペーストを乾燥することなく、前記化学構造式 (1) において n が 16 のものを主成分とする界面活性剤を用い、支持電解質として \* 30

\* 塩酸を加えてから超音波照射して分散液を得た。分散液の各成分の濃度は、界面活性剤について 0.5 mmol/dm<sup>3</sup>、支持電解質について 0.1 mol/dm<sup>3</sup>、前記の電荷発生材について 5 mmol/dm<sup>3</sup> になる様調節した。

【0194】

【化 102】



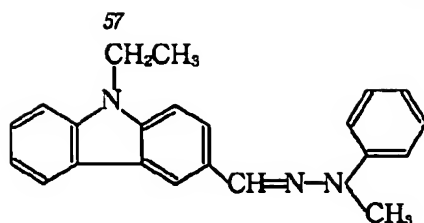
【0195】この分散液を図 3 に示す電解装置に仕込み、アルミニウム箔積層ポリエチレンテレフタレートフィルム (アルミニウム膜厚 5 μm、ベースフィルム膜厚 75 μm) を幅 50 mm、長辺 120 mm に切断した基板を長辺方向に 100 mm、分散液中に沈め、アルミニウム箔部分をカソード (表面積 50 cm<sup>2</sup>) とし、炭素繊維で強化したグラファイト板をアノードとして用いて、温度 25℃において、電流密度 50 μA/cm<sup>2</sup> で 1 時間、定電流電解を行い、カソード上に暗い青色の薄

膜として電荷発生材の薄膜 (電荷発生層) を製造した。電解終了後、アルミニウム積層フィルムを引き上げ、蒸留水で洗浄し、80℃に制御した送風式乾燥機中で乾燥した。

【0196】この電荷発生層の上に下記の化学構造式 (103)

【0197】

【化 103】



(103)

のヒドラゾン系電荷輸送材及びポリカーボネイト樹脂（帝人化成株式会社製バンライトL1250）を重量で1対1の割合で、固形分20重量%として、ジクロロメタン（不燃性溶剤）に溶解した液を、ドクターブレードで塗工し、80℃で1時間乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を作成した。

【0198】以上の様にして、可燃性の有機溶剤を用いずに製造した電子写真感光体を静電複写紙試験装置（川口電気製作所製SP-428型）を用いて、ダイナミックモードで-6kVのコロナ放電を20秒間行って帯電し、次に20秒間暗所に放置して暗減衰させた後の感光体表面電位を測定したところ-895Vであり、次いで面照度5ルクスの白色タングステンランプの光を照射し、感光体表面電位が1/10になるまでの時間を測定して、露光量（感度）を測定したところ1.4ルクス・秒であった。

#### 【0199】参考例1

実施例111の電荷発生材を80℃で36時間乾燥したもの1.7g、ポリ（ビニルブチラル）（ユニオンカーバイトプラスチック社製XYHL）0.68g、及び、テトラヒドロフラン（消防法の定める危険物第4類第1石油類）57.1gをボールミルに入れ、48時間分散した後、テトラヒドロフラン22.3g及び2-エトキシエタノール（消防法の定める危険物第4類第1石油類）37.2gを追加し、更に1時間分散し、得られたミルペースを重量比2:3のテトラヒドロフラン:2-エトキシエタノール混合溶剤で希釈し、固形分が1重量%になる様調節した。この分散液をドクターブレードで、実施例111と同じアルミニウム箔積層フィルムへ塗工し、80℃で5分間乾燥して膜厚約0.8μmの電荷発生層を作成した。この電荷発生層の上に実施例111のヒドラゾン系電荷輸送材及びポリカーボネイト樹脂（帝人化成株式会社製バンライトL1250）を重量で1対1の割合で、固形分20重量%で、ジクロロメタンに溶解した液を、ドクターブレードで塗工し、80℃で1時間乾燥して、膜厚20μmの電荷輸送層を作成した。

【0200】以上の様にして、通常の塗工法で作成した電子写真感光体を静電複写紙試験装置を用いて、実施例111と同一の条件で評価したところ、感光体表面電位は-910Vであり、感光体表面電位を1/10にする露光量は1.4ルクス・秒であった。即ち、実施例111の電子写真感光体は、通常の塗工法で作成したものと同等の電子写真特性を発揮することが確認出来た。

#### 【0201】比較例2

実施例111の電荷発生材を80℃で36時間乾燥したものをを用いた他は実施例111の場合と同一の組成及び条件で、超音波処理によって、電荷発生材の分散を試みたが、粒子径数μm以上の粗大粒子が多数残留し、良好な分散状態を得ることが出来なかった。そこで、超音波処理の代わりにボールミル分散を試みたところ、50時間以上分散したとき、実施例111と同等の粒度分布になったが、分散液を放置したとき、再凝集が起こりやすいことが判った。尚、粒度分布の測定は、超遠心式自動粒度分布測定装置（堀場製作所製CAPA-700型）で行った。

【0202】以上の結果から明らかな様に、実施例111の様に水ペーストを、乾燥工程を経ることなく分散する方法は優れていることが判る。

#### 【0203】実施例112〔電子写真感光体〕

実施例111の場合と同様にして、前記の化学構造式（102）のビスアゾ系電荷発生材の水ペーストを乾燥することなく、前記の化学構造式（2）においてnが22のものを主成分とする界面活性剤を用い、支持電解質として塩酸を加えてから超音波照射して分散液を得る際、ポリ（ビニルブチラル）樹脂（ユニオンカーバイトプラスチック社製XYHL）を前記の化学構造式（2）においてnが22のものを主成分とする界面活性剤を用い、水中に微分散ないし可溶化した液を、該樹脂の重量が前記の電荷発生材の重量の5重量%になる様添加した。この際に添加される前記の界面活性剤及び水の量を考慮して、得られる分散液中の各成分の濃度が、界面活性剤について1.0mmol/dm<sup>3</sup>、支持電解質について0.1mol/dm<sup>3</sup>、前記の電荷発生材について5mmol/dm<sup>3</sup>となる様各成分の仕込み量を調節した。

【0204】この分散液を用いた他は実施例111の場合と同様にして、アルミニウム箔積層フィルム上に前記の電荷発生材及び樹脂の混合薄膜を製造し、蒸留水で洗浄し、60℃に制御した送風式乾燥機中で乾燥し、次いで、120℃で1時間加熱処理して電荷発生層を製造した。

【0205】この電荷発生層の上に、実施例111の場合と全く同様にして、膜厚20μmの電荷輸送層を作成した。

【0206】以上の様にして製造した電子写真感光体を静電複写紙試験装置（川口電気製作所製SP-428型）を用いて、ダイナミックモードで-6kVのコロナ

放電を20秒間行って帯電し、次に20秒間暗所に放置して暗減衰させた後の感光体表面電位を測定したところ-905Vであり、次いで面照度5ルクスの白色タングステンランプの光を照射し、感光体表面電位が1/10になるまでの時間を測定して、露光量(感度)を測定したところ1.4ルクス・秒であった。即ち、この実施例の電子写真感光体は、参考例1の通常の塗工法で作成したものと同等の電子写真特性を発揮することが確認出来た。

#### 【0207】実施例113〔電子写真感光体〕

実施例112の電荷発生材の分散液と全く同一の組成の分散液を図4に示す内径120mm、深さ350mmの円筒型電解槽14に仕込み、外周部分の直径80mm、長さ330mm、板厚1.6mmのアルミニウム製円筒型導電性基板11を、表面に気泡が付かない様注意しながら、円筒型導電性基板保持具15を用いて分散液に沈め、これをカソードとし、内周部分の直径100mm、長さ340mmの炭素繊維・グラファイト複合電極12をアノードとして用いて、温度25℃において、電流密度50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>で1時間、定電流電解を行い、カソ

ード上に暗い青色の薄膜として電荷発生材の薄膜を製造した。尚、アルミニウム製円筒11の下端はオーリング10付きのエンドキャップ13で封じ、分散液が円筒内部に侵入しない様にした。電解終了後、アルミニウム円筒を引き上げ、蒸留水で洗浄し、60℃に制御した送風式乾燥機中で乾燥し、次いで、120℃で1時間加熱処理した。

【0208】この円筒の表面に実施例111のヒドラゾン系電荷輸送材及びポリカーボネイト樹脂(帝人化成株式会社製バンライトL1250)を重量で1対1の割合でジクロロメタンに溶解した液を、ディッピング法で塗工し、80℃で1時間乾燥して、膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を作成した。この感光体を市販の複写機を改造した試験機に取り付け、標準原稿の複写試験を1万回くり返したところ、終始、鮮明な画像が得られた。

#### 【0209】実施例114〔電子写真感光体〕

前記の化学構造式(102)のビスアゾ系電荷発生材をN,N-ジメチルホルムアミド中で合成し、同溶剤で加熱洗浄した後、濾過ケーキを同溶剤と攪拌してペーストを得た。このペーストの試料10gを分取し、ドラフト中、赤外線ランプで加熱して同溶剤を蒸発させ、ペースト中の固形分(電荷発生材)を測定した。この溶剤ペーストへ、前記の化学構造式(6)においてnが22のものを主成分とする界面活性剤を同溶剤に溶かした溶液を添加し、充分に攪拌混合した。この混合液を、支持電解質として塩酸を加えた蒸留水中へ注ぎ込み、良く攪拌して分散液を得た。分散液の各成分の濃度は、界面活性剤について0.64g/dm<sup>3</sup>(0.5mmol/dm<sup>3</sup>)、支持電解質について0.1mol/dm<sup>3</sup>、前記の電荷発生材について5mmol/dm<sup>3</sup>、N,N-

ジメチルホルムアミドについて10重量%になる様調節した。

【0210】この分散液を図3に示す電解装置に仕込み、実施例111と同様にして定電流電解し、洗浄、乾燥して、カソード(アルミニウム積層フィルム)上に電荷発生材の薄膜(電荷発生層)を製造した。

【0211】この電荷発生層の上に実施例111と同様にして、膜厚20 $\mu$ mの電荷輸送層を作成した。

【0212】以上の様にして製造した電子写真感光体を静電複写紙試験装置(川口電気製作所製SP-428型)を用いて、ダイナミックモードで-6kVのコロナ放電を20秒間行って帯電し、次に20秒間暗所に放置して暗減衰させた後の感光体表面電位を測定したところ-905Vであり、次いで面照度5ルクスの白色タングステンランプの光を照射し、感光体表面電位が1/10になるまでの時間を測定して、露光量(感度)を測定したところ1.4ルクス・秒であった。即ち、この実施例の電子写真感光体は、参考例1の通常の塗工法で作成したものと同等の電子写真特性を発揮することが確認出来た。

#### 【0213】実施例115〔レジスト材料の薄膜〕

ポリ(メタクリル酸メチル)(平均分子量12000)を前記の化学構造式(2)においてnが22のものを主成分とする界面活性剤を用いて、水中へ微分散(一部、可溶化)した分散液へ、支持電解質として酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液(pH3.19)を加えた。各成分の濃度は、ポリ(メタクリル酸メチル)について2.0g/dm<sup>3</sup>、界面活性剤について1.26g/dm<sup>3</sup>(1.0mmol/dm<sup>3</sup>)、支持電解質の酢酸について0.1mol/dm<sup>3</sup>になる様調節した。この液を図3に示す電解装置へ仕込み、短辺170mm、長辺220mmのガラス基板上に形成された表面抵抗20 $\Omega$ /口のITO膜を電解液中に完全に沈め、これをカソードとし、グラファイト板をアノード、SCEを参照電極として用いて、ポテンショスタットにてカソードへの印加電圧を-0.5V(対SCE)に調節し、温度25℃において、定電位電解し、クーロメーター(電量計)で電気量を測定した。電解開始後、約60分を要し、カソードの電極表面積1cm<sup>2</sup>当たり60ミリクーロンの電気量を流し、カソード(ITO電極)上にポリ(メタクリル酸メチル)の薄膜を製造した。電解終了後、ITO電極を引き上げ、蒸留水で洗浄し、60℃に制御した送風式乾燥機中で乾燥し、次いで、ポリ(メタクリル酸メチル)の融点(180℃)において10分間、加熱した。

【0214】この様にして製造したポリ(メタクリル酸メチル)の薄膜の表面を走査型電子顕微鏡(1万倍)で観察したところ、ピンホールのない、平滑な膜であることが確認された。

【0215】この様にして製造したポリ(メタクリル酸メチル)の薄膜をポジ型電子線レジストとして用い、図

5に示す様なストライプ・パターンを電子線で描画し、非面線部分を洗い落とし、ITO膜を王水でエッチングし、最後に面線部分のポリ(メタクリル酸メチル)薄膜を除去して、電極幅 $80\mu\text{m}$ 、電極間隔 $20\mu\text{m}$ のストライプ状の電極を作成することが出来た。

【0216】実施例116〔電気絶縁材料及び導電性材料の薄膜〕

実施例115で作成した図5に示すパターンの電極の内、対向する2つの櫛型電極に挟まれたITO島型電極Bへの配線を形成する準備として、実施例115で使用したレジスト材の分散液中に電極基板を矢印 $\beta$ の方向に、点線 $a\cdots a'$ の所まで沈め、電極端子T(A2)から通電した他は実施例115と同様にして、ITO櫛型電極Aの一部に、ポリ(メタクリル酸メチル)の薄膜を形成し、実施例115と同様に加熱溶融処理して、絶縁膜を作成した。

【0217】次いで、島型電極Bの一端へ、導電性薄膜を作成する為、ポリ(メタクリル酸ブチル)及び導電性カーボン微粒子(粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下)を前記の化学構造式(2)において $n$ が22のものを主成分とする界面活性剤を用いて、水中へ可溶化及び分散し、支持電解質として酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液( $\text{pH}3.19$ )を加え、この液を図3に示す電解装置へ仕込んだ。分散液中の成分の組成は、界面活性剤について $1.26\text{g}/\text{dm}^3$ ( $1.0\text{mmol}/\text{dm}^3$ )、ポリ(メタクリル酸ブチル)について $2\text{g}/\text{dm}^3$ 、導電性カーボンについて $3\text{g}/\text{dm}^3$ 、支持電解質の酢酸について $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$ になる様調節した。電極基板上、図5に鎖線で示す位置に導電性ゴム電極Dを圧着して取り付け、上記の電解液中へ、電極基板を矢印 $\beta$ の方向に、点線 $b\cdots b'$ の所まで沈め、電極端子T(D)から通電した他は実施例115と同様にして電解して、島型電極Bの一端へ、導電性カーボン及びポリ(メタクリル酸ブチル)の混合物の薄膜を作成した。この際、櫛型電極A及びCも、導電性ゴム電極Dに接触するが、電極Cは電解液に届かず、電極Aの電解液につかる部分は、ポリ(メタクリル酸メチル)の薄膜で絶縁される為、導電性カーボンなどの付着は、島型電極Bの一端Xにのみ起こる。電極基板を電解液から引き上げ、蒸留水で良く洗浄し、導電性ゴム電極Dを取はずし、 $60^\circ\text{C}$ の送風乾燥機中で充分乾燥した後、図5に鎖線で示す位置に金属電極T(B)として、銅箔を乗せ、2枚のシリコンゴムシートに挟んでから、 $120^\circ\text{C}$ に温度制御した加熱式油圧プレス機を用いて $1\text{cm}^2$ 当たり $2\text{kg}$ 重の圧力を加え、島型電極Bの一端Xと金属電極T(B)が導電性薄膜になる様、又、金属電極T(B)と櫛型電極Aが重なる部分Yは絶縁膜になる様熱間加圧処理した。

【0218】実施例117〔カラーフィルター〕

前記の化学構造式(2)において $n$ が22のものを主成分とする界面活性剤を用い、支持電解質として塩酸を用

い、赤、青、緑の三原色の顔料(いずれも最大粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 以下のもの)としてジアントラキノニルレッドA3B、モノクロロ銅フタロシアニン、及び、臭素化銅フタロシアニングリーンを用い、それぞれボールミル処理により分散液を作成した。各分散液中の成分の組成は、いずれの場合も、界面活性剤について $0.63\text{g}/\text{dm}^3$ ( $0.5\text{mmol}/\text{dm}^3$ )、顔料 $5\text{mmol}/\text{dm}^3$ 、支持電解質について $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ になる様調節した。各分散液の分散状態に対応させて、通電時間及び電気量を調節し、各色について得られる薄膜の光学濃度バランスを取る為、図1に示す電解装置を用いて、分散液の一部を電解還元して、幅 $10\text{mm}$ 、長辺 $20\text{mm}$ のITO電極上に顔料薄膜を試作し、その透過率を調べて通電時間の最適値を求めた。

【0219】図3に示す電解装置を3基準備し、各々に三原色の顔料分散液を充填した。まず、実施例116の電極基板上、櫛型電極Aの上にジアントラキノニルレッドA3Bの薄膜を作成する為、電極基板を矢印 $\alpha$ の方向に、点線 $a\cdots a'$ の所まで赤色分散液中に沈め、電極端子T(A1)へ通電し、櫛型電極Aをカソード、グラフアイト板をアノード、SCEを参照電極として、 $-0.5\text{V}$ 対SCEで定電位電解した。通電時間及び電気量については、前記の方法で求めた最適値を参考にして微調節した。赤色フィルターの作成が完了したところで、電極基板を分散液から取り出し、蒸留水で充分洗浄した。次いで、櫛型電極Cへ臭素化銅フタロシアニングリーンを付着させる為、矢印 $\alpha$ の方向に、点線 $a\cdots a'$ の所まで緑色分散液中に沈め、電極端子T(C)へ通電した他は、赤色フィルターの場合と同様に電解した。緑色フィルターの作成が完了したところで、電極基板を分散液から取り出し、蒸留水で充分洗浄した。最後に、電極Bへモノクロロ銅フタロシアニンを付着させる為、矢印 $\alpha$ の方向に、点線 $a\cdots a'$ の所まで青色分散液中に沈め、電極端子T(B)へ通電した他は、赤色フィルターの場合と同様に電解した。青色フィルターの作成が完了したところで、電極基板を分散液から取り出し、蒸留水で充分洗浄し、 $80^\circ\text{C}$ の送風乾燥機中で乾燥した。以上の様にして、三原色のストライプ状カラーフィルターを製造した。

【0220】実施例118〔光センサー〕

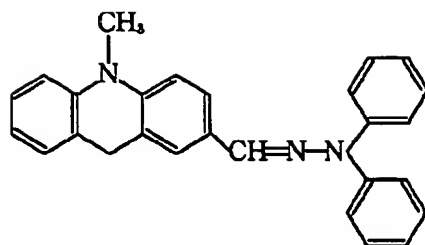
粉末状態を走査型電子顕微鏡で観察したときの粒子の最大径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、粉末X線回折のパターンが公知の $\alpha$ 型の結晶型に帰属されるオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は、実施例1と全く同様にして、幅 $10\text{mm}$ 、長辺 $20\text{mm}$ のITO電極上に、 $10\text{mm}$ 角のサイズで、 $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニンから成る電荷発生材の薄膜(電荷発生層)を電解還元により作成した。

【0221】この電荷発生層の上に、下記の化学構造式(104)



【0222】

\* \* 【化104】



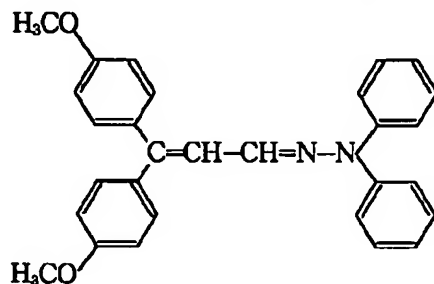
64

(104)

のヒドラゾン系電荷輸送材 0.8 g、下記の化学構造式 10※ 【0223】

(105)

※ 【化105】



(105)

のテトラフェニルブタジエン系電荷輸送材 0.2 g、及びポリカーボネイト樹脂（三菱化成株式会社製ノバフレックス 7025A）1.0 g をジクロロメタン 10 g に溶解した溶液をディッピング法で塗工し、80℃で乾燥して、膜厚 0.7 μm の電荷輸送層を作成した。

【0224】一方、実施例 116 で使用したのと同じ組成の導電性カーボン/ポリ（メタクリル酸ブチル）の水分散液を図 1 の電解装置へ仕込み、実施例 111 で使用したのと同じアルミニウム箔積層フィルムを幅 9 mm、長辺 20 mm に切断したものをカソードとし、白金網を

30

アノードとして、電流密度 50 μA/cm<sup>2</sup> で 1 時間、定電流電解を行い、アルミニウム箔上に、9 mm 角の導電性かつ溶解性の薄膜を作成した。

【0225】この導電性薄膜を、図 6 及び図 7 に示す様に、先の電荷輸送層に重ね、シリコンゴムシートに挟んで、ポリ（メタクリル酸ブチル）の熱変形温度を超える温度（120℃）に温度制御した加熱式油圧プレス機に取り付け、1 cm<sup>2</sup> 当たり 1 kg 重の圧力を加え、熱間加圧処理した。

【0226】以上の様にして作成した光センサーについて、画像センサーの 1 画素としての評価を行った。電極間が短絡しない様注意しながら、アルミニウム箔側を負極、ITO 電極を正極にして、直流 4.5 V の電圧を印加し、透明電極側から黄色の発光ダイオードを光源として、面照度 100 ルクス、点灯時間 5 ミリ秒、点灯周期 50 ミリ秒の矩形繰り返し露光を行い、光電流量、暗電流量、及び、光電流の応答特性を評価した。その結果、光電流は 0.27 μA/cm<sup>2</sup>、暗電流は 2 nA/cm<sup>2</sup> であり、立ち上がり時間は 1.7 ミリ秒、立ち下がり時間は 3.3 ミリ秒であった。即ち、この光センサーは

40

40

充分な光感度と、実用可能な応答速度を発揮することが判った。

【0227】実施例 119（太陽電池）

粉末状態を走査型電子顕微鏡で観察したときの粒子の最大径が 0.2 μm 以下であり、粉末 X 線回折のパターンが公知の  $\alpha$  型の結晶型に帰属される無金属フタロシアニン、及び、無金属フタロシアニンの重量の 10% に相当するポリ（メタクリル酸イソブチル）をエマルジョン化したものを用いた他は、実施例 1 と同様にして、幅 10 mm、長辺 20 mm に切断した金蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム（ベース膜厚 75 μm）の金電極上に、10 mm 角のサイズで、 $\alpha$  型無金属フタロシアニンと樹脂から成る p 型半導体の薄膜（膜厚 50 nm）を電解還元により作成した。

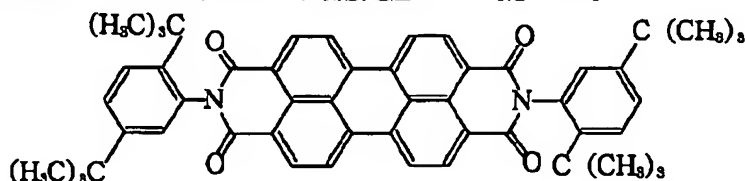
【0228】一方、粉末状態を走査型電子顕微鏡で観察したときの粒子の最大径が 0.1 μm 以下のペリレンマルーン（N, N'-ジメチル-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド）、及び、ペリレンマルーンの重量の 10% に相当するポリ（メタクリル酸イソブチル）をエマルジョン化したものを用いた他は、実施例 1 と同様にして、幅 10 mm、長辺 20 mm の ITO 電極上に、10 mm 角のサイズで、ペリレンマルーンと樹脂から成る n 型半導体の薄膜（膜厚 50 nm）を電解還元により作成した。

【0229】以上の p 型半導体の薄膜と n 型半導体の薄膜を向かい合わせて重ねて、シリコンゴムシートに挟んで、ポリ（メタクリル酸イソブチル）の熱変形温度を超える温度（120℃）に温度制御した加熱式油圧プレス機に取り付け、1 cm<sup>2</sup> 当たり 10 kg 重の圧力を加え、熱間加圧処理した。

50

65

【0230】以上の様にして作成した太陽電池について、太陽光に近いエネルギー・波長分布を持った白色光（株式会社東芝製250Wメタルハライドランプ）をITOガラス側から照射し、微量電流計とファンクションジェネレーターを用いて光起電力特性を評価した。その結果、白色光のエネルギー密度100mW/cm<sup>2</sup>の照射下で、短絡光電流1.05mA/cm<sup>2</sup>、開放電圧\*



(106)

のペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、及び、その重量の10%に相当するポリ（メタクリル酸イソブチル）を前記の化学構造式（6）においてnが22のものを主成分とする界面活性剤を用いて超音波処理して作成した分散液、及び、酢酸-酢酸ナトリウム（pH3.91）を図1に示す電解装置へ仕込み、各成分の濃度を、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体について15mmol/dm<sup>3</sup>、界面活性剤について0.96g/dm<sup>3</sup>（0.75mmol/dm<sup>3</sup>）、酢酸について0.2mol/dm<sup>3</sup>とした。幅10mm、長辺20mm、厚さ1mmのマグネシウム/銀合金板を分散液に長辺方※

\*0.49V、フィルファクター0.43であった。

【0231】実施例120〔エレクトロルミネッセンス素子〕

粉末状態を走査型電子顕微鏡で観察したときの粒子の最大径が0.1μm以下の以下の化学構造式（106）

【0232】

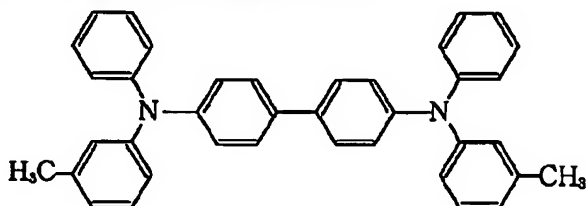
【化106】

※向に10mm沈め、これをカソードとし、白金網をアノードとして、25℃において、電流密度50mA/cm<sup>2</sup>で定電流電解し、電極上に、10mm角のサイズで膜厚60nmの電子輸送性発光物質（n型半導体）の薄膜を製造した。

【0233】一方、正孔輸送型の電荷輸送材として、ポリ（N-ビニルカルバゾール）及び以下の化学構造式（107）

【0234】

【化107】



(107)

のアミン誘導体を前記の化学構造式（6）においてnが22のものを主成分とする界面活性剤を用いて超音波処理して水中へ微分散ないし可溶化した液及び酢酸-酢酸ナトリウム（pH3.91）を図1に示す電解装置へ仕込み、各成分の濃度をポリ（N-ビニルカルバゾール）について0.1g/dm<sup>3</sup>、アミン誘導体について0.2g/dm<sup>3</sup>、酢酸について0.2mol/dm<sup>3</sup>とした。この分散液中へ幅10mm、長辺20mm、厚さ1.1mmのガラス基板上の幅2mm、長さ20mmのITO電極を長さ方向に10mm沈めたものをカソードとした他は実施例1と同様にして、ITO電極上に2mm×10mmのサイズで、膜厚60nmの正孔輸送型電荷輸送材の薄膜（正孔輸送層）を製造した。

【0235】以上の発光物質の薄膜と正孔輸送材の薄膜を向かい合わせて重ねて、シリコンゴムシートに挟んで、200℃に温度制御した加熱式油圧プレス機に取り付け、1cm<sup>2</sup>当たり40kg重の圧力を加え、熱間加圧処理した。

【0236】以上の様にして製造した素子について、マグネシウム/銀電極を負極、ITO電極を正極として、

直流電圧を印加していったところ、13V以上の電圧で、赤色の電界発光が観察され、エレクトロルミネッセンス素子としての機能が確認された。

【0237】実施例121〔光記録媒体、転写〕

近赤外線吸収色素として粉末状態を走査型電子顕微鏡で観察したときの粒子の最大径が0.1μm以下のオキシチタニウムナフタロシアニンを用い、カソードとして直径150mmのアルミニウム箔積層ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた他は実施例111と同様にして、アルミニウム箔上に膜厚60nmの色素の薄膜を作成し、蒸留水で洗浄してから、乾燥しない様に蒸留水中に一時、保管した。一方、ポリ（スチレン/ブタジエン）を、色素の分散に使ったのと同じ界面活性剤で水に微分散した液を別の電解装置に仕込み、そこへ先に薄膜を形成した電極を沈め、再度、実施例111と同じ電解条件で処理し、色素の薄膜の上に接着剤層を重ねて作成した。この積層薄膜を直径13cm（5.25インチ）のポリカーボネイト樹脂製の追配式光ディスク基板（ISO規格対応品）へ転写した。この工程を2回行って、光ディスク基板2枚を作成し、記録層が内側に来る様重

67

ね合わせて、外周部を接着して、光記録媒体を製造した。

【0238】この光記録媒体を市販の追記式光記録装置へ装着し、情報記録・再生試験を行ったところ、良好な結果が得られた。

#### 【0239】実施例122〔非線形光学材料薄膜〕

粉末状態を走査型電子顕微鏡で観察したときの粒子の最大径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、粉末X線回折のパターンが公知の $\alpha$ 型の結晶型に帰属されるオキシバナジウムフタロシアニンを用い、幅20mm、長辺30mmのITO電極を用いた他は、実施例1と全く同様にして、ITO上に、20mm角のサイズで、 $\alpha$ 型オキシバナジウムフタロシアニンの薄膜を製造した。

【0240】この薄膜について3次の非線形感受率 $\chi(3)$ を測定する為、波長 $1.91\mu\text{m}$ のレーザー光を基本波とし、光の3次高調波発振の角度依存性をメーカーフリンジ法で測定し、石英板の $\chi(3)$  ( $1.1 \times 10^{-14} \text{ esu}$ )を基準にして結果を解析したところ、 $1.3 \times 10^{-10} \text{ esu}$ であった。

#### 【0241】実施例123〔非線形光学材料薄膜、光カー効果〕

等モルのp-エトキシクリソジンと2,5-ジクロロテレフタルアルデヒドを重縮合させて、特開平4-353832号報に記載の高分子タイプの非線形光学材料を合成した。この非線形光学材料を、前記の化学構造式(1)においてnが16のものを主成分とする界面活性剤を用いて、水中に微分散した液を用いた他は実施例1と同様にして、10mm×20mmのITO電極上に、10mm角のサイズで、膜厚が100nmの非線形光学材料薄膜を製造した。

【0242】この薄膜について実施例122の場合と同様に3次の非線形感受率 $\chi(3)$ を測定したところ、基本波 $1.9\mu\text{m}$ において $5 \times 10^{-10} \text{ esu}$ であった。

【0243】この薄膜について、図8に示す光学測定系を用いて光カーシャッターの実験を行った。直線偏光成分を持つ波長840nmの信号光28を、偏光子31を通して薄膜30へ照射したとき、波長700nmのゲート光29を照射しない場合は偏光子31と検光子32がクロスニコルに配置してある為、信号光28は検光子32を通過することが出来ず、フォトダイオード34で検出される光強度はゼロである。一方、ゲート光28を照射した場合は、3次の非線形効果により、直線偏光であった信号光28が薄膜30を通過する際に楕円偏光に変化し、検光子32を通過出来る様になり、フォトダイオード34で信号光が検出された。即ち、光カー効果及び光カーシャッターとしての機能が確認された。

#### 【0244】実施例124〔電気光学素子〕

実施例123の非線形光学材料薄膜を2枚作成し、薄膜どおしを向かい合わせてシリコンゴムシートに挟んで、

68

200℃に温度制御した加熱式油圧プレス機に取り付け、 $1\text{cm}^2$ 当たり20kg重の圧力を加え、熱間加圧処理した。

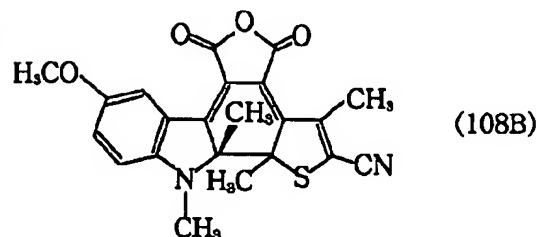
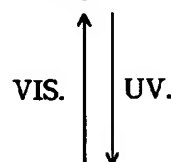
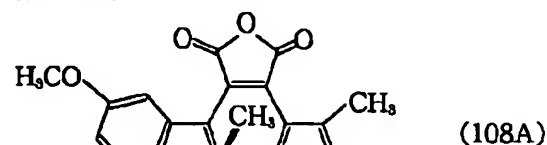
【0245】ITO電極間が短絡しない様に注意して、銀ペーストを用いてリード線を取り付け、図8に示す光学測定系を用いて、電気光学効果の実験を行った。ゲート光29を照射するかわりに、薄膜を挟むITO電極間に直流電圧を断続的に印加したところ、電圧印加時にフォトダイオード34で信号光が検出された。即ち、光シャッターとしての動作が確認された。

#### 【0246】実施例125〔フォトクロミック素子〕

前記の化学構造式(2)においてnが22のものを主成分とする界面活性剤を用いて、下記の化学構造式(108A)及び(108B)

【0247】

【化108】



で表されるフォトクロミック化合物の平衡混合物を、ボールミル処理により水中へ微分散し、同じ界面活性剤を用いて、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート・モノマーを、超音波処理により水中へエマルジョン化した液を混合して、支持電解質として塩酸を加えた。各成分の濃度は、界面活性剤について $1\text{mmol/dm}^3$ 、前記のフォトクロミック化合物について $5\text{mmol/dm}^3$ 、前記のモノマーについて $1\text{mmol/dm}^3$ 、支持電解質について $0.1\text{mol/dm}^3$ になる様調節した。

【0248】この分散液を図3の電解装置へ仕込み、幅150mm、長辺170mm、厚さ1.1mmのITOガラス基板を分散液中へ、長辺方向に150mm沈めた。これをカソードとし、グラファイト板をアノードと

69

し、SCEを参照電極として、 $-0.5\text{ V}$ 対SCEで、定電位電解を行い、電極表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $200$ ミリクーロンの電気量を通電し、ITO表面へフォトクロミック化合物/モノマーの混合薄膜を形成した。この薄膜を電解液から引き上げ、蒸留水で洗浄してから、高圧水銀灯からの紫外線を照射し、モノマーを重合させると同時に、フォトクロミック化合物を、前記の化学構造式(108B)で表される閉環型(吸収極大波長 $680\text{ nm}$ )へ変えた。

【0249】以上の様にして製造した薄膜は、 $550\text{ nm}$ ないし $780\text{ nm}$ の可視光の強照射により、前記の化学構造式(108A)で表される開環型に変化し、 $550\text{ nm}$ 以上に吸収を示さない状態になった。この開環型へ紫外線を照射すると、再び、閉環型に変化した。この開環/閉環反応を繰り返し、閉環型の吸光度の低下を手がかりに、繰り返しによる劣化を調べたが、 $5000$ 回繰り返しても、劣化は僅かであった。即ち、優れた特性のフォトクロミック素子であることが確認された。

【0250】実施例126〔エレクトロクロミック素子〕

前記の化学構造式(2)において $n$ が22のものを主成分とする界面活性剤を用いて、ルテチウムジフタロシアニン $[\text{Lu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ を、ボールミル処理により水中へ微分散し、同じ界面活性剤を用いて、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート・モノマーを、超音波処理により水中へエマルジョン化した液を混合して、支持電解質として塩酸を加えた。各成分の濃度は、界面活性剤について $1\text{ mmol/dm}^3$ 、前記のフォト\*

70

\*クロミック化合物について $5\text{ mmol/dm}^3$ 、前記のモノマーについて $0.1\text{ mmol/dm}^3$ 、支持電解質について $0.1\text{ mol/dm}^3$ になる様調節した。

【0251】この分散液を図1の電解装置へ仕込み、幅 $10\text{ mm}$ 、長辺 $20\text{ mm}$ 、厚さ $1.1\text{ mm}$ のITOガラス基板を分散液中へ、長辺方向に $10\text{ mm}$ 沈めた。これをカソードとし、白金網をアノードとし、SCEを参照電極として、 $-0.5\text{ V}$ 対SCEで、定電位電解を行い、電極表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $200$ ミリクーロンの電気量を通電し、ITO表面へフタロシアニン化合物/モノマーの混合薄膜を形成した。この薄膜を電解液から引き上げ、蒸留水で洗浄してから、高圧水銀灯からの紫外線を照射し、モノマーを重合させた。

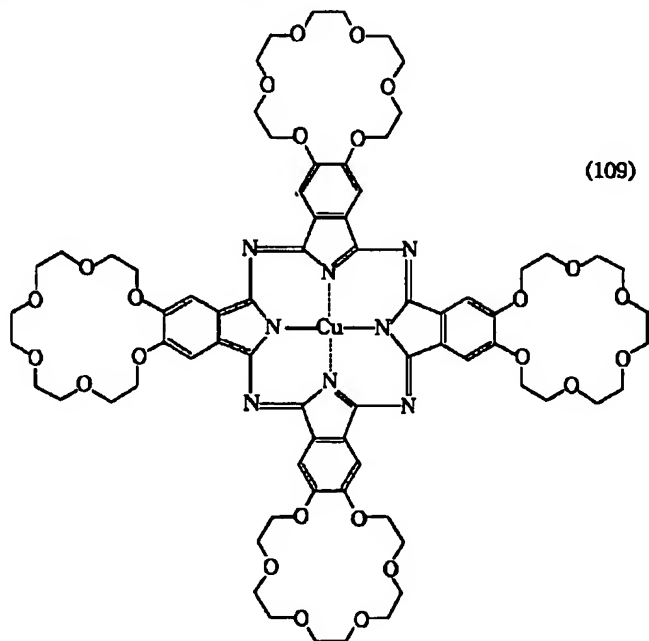
【0252】支持電解質としてホウフッ化リチウムを $0.2\text{ mol/dm}^3$ の濃度で溶解した炭酸プロピレンを、同じ重量の導電性カーボン微粉末と練ったペーストを挟んで、ITO上の重合膜をステンレス板(電極)に対向させた。ITO電極への印加電圧を $-1.5\text{ V}$ から $+1.5\text{ V}$ へと変化させるに従い、薄膜の色は青紫→青→緑→黄褐色→赤に変わった。次いで、印加電圧を $+1.5\text{ V}$ から $-1.5\text{ V}$ へと変化させると、薄膜の色は赤→黄褐色→緑→青→青紫に変わった。即ち、エレクトロクロミック素子としての可逆的な色変化が確認された。

【0253】実施例127〔ガスセンサー〕

下記の化学構造式(109)

【0254】

【化109】



のクラウンエーテル環が縮合した銅フタロシアニン誘導体をアセトンに溶解し、前記の化学構造式(6)において $n$ が22のものを主成分とする界面活性剤の水溶液中

へ、超音波を照射し、良く攪拌しながら滴下し、微分散させ、支持電解質として塩酸を加えた。各成分の量は、フタロシアニン誘導体について $1\text{ mmol/dm}^3$ 、界

面活性剤について $0.5\text{mmol/dm}^3$ 、支持電解質について、 $0.1\text{mol/dm}^3$ とした。この分散液を図1の電解装置へ仕込み、幅5mm、長辺15mm、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を分散液中に長辺方向に5mm沈め、これをカソードとし、白金網をアノードとして、電流密度 $50\mu\text{A/cm}^2$ で1時間、定電流電解した。このアルミニウム箔を引き上げ、蒸留水で充分洗浄してから、蒸留水中に一時、保管した。

【0255】一方、 $7\text{mm}$ 角、厚さ $1\text{mm}$ の石英板上に作成した金の蒸着膜を用い、図9に示す様な対向櫛型電極パターンを採用した他は、実施例115と同様にし、電極幅 $10\mu\text{m}$ 、電極間隔 $10\mu\text{m}$ のストライプ状対向櫛型電極を作成し、この基板を上記の分散液中に沈め、両方の櫛型電極へ通電してカソードとし、白金網をアノードとして、電流密度 $50\mu\text{A/cm}^2$ で1時間、定電流電解した。この電極を引き上げ、蒸留水で充分洗浄してから、湿った状態で、作成した薄膜を上にして送風乾燥機内に水平に置き、その上に、先にアルミニウム箔上に作成した薄膜を、両方の薄膜が向かいあう様に重ねて置き、二つの薄膜を密着させる為、 $1\text{kg/cm}^2$ の荷重を掛けた。この状態で、送風乾燥機を始動し、室温から、1時間に $10^\circ\text{C}$ の割合で昇温し、 $200^\circ\text{C}$ まで加熱した。放冷後、アルミニウム箔を希塩酸でエッチングして除去した後、良く洗浄し、自然乾燥させた。以上の様にして、対向櫛型電極上に上記のフタロシアニン誘導体の、バインダー樹脂を含まない多孔性薄膜を作成した。

【0256】以上の様にして製造した素子のガスセンサーとしての性能を試験する為、真空シール電極端子付きのガラス管中に素子を設置し、2つの櫛型電極からの銅線を微小電流計及びファンクションジェネレーターに接続し、真空ラインから、濃度を変えた各種のガスを導入及び排気して、対向櫛型電極間に流れる電流を測定した。その結果、窒素ガスで希釈して $1\text{ppm}$ 以上の濃度に調整した二酸化窒素、二酸化硫黄、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、アンモニアなどを導入したとき、ガス濃度に対応した電流量の変化を検出することが出来た。

#### 【0257】実施例128（イオンセンサー）

前記の化学構造式（109）のクラウンエーテル環が縮合した銅フタロシアニン誘導体を実施例127と同様にし、微分散させた液へ、支持電解質として塩酸及び塩化カリウムを加えた。各成分の濃度は、フタロシアニン誘導体について $1\text{mmol/dm}^3$ 、界面活性剤について $0.5\text{mmol/dm}^3$ 、塩酸について、 $0.1\text{mol/dm}^3$ 、塩化カリウムについて $0.1\text{mol/dm}^3$ とした。

【0258】この分散液を、図1に示す電解装置へ仕込み、直径 $320\mu\text{m}$ の白金線を分散液中へ $10\text{mm}$ 沈めて、これをカソードとし、白金網をアノード、SCEを

参照電極として、 $-0.5\text{V}$ 対SCEで、定電位電解を行い、電極表面積 $1\text{cm}^2$ 当たり $150$ ミリクーロンの電気量を通電し、白金線の表面へ、クラウンエーテル環が縮合した銅フタロシアニン誘導体／アルカリ金属錯体の薄膜を形成した。この薄膜を電解液から引き上げ、蒸留水で洗浄した。

【0259】以上の様にして製造したイオン電極について、濃度を $10^{-6}$ から $1\text{mol/dm}^3$ の範囲で変えた塩化カリウム水溶液に入れたときの参照電極との電位差 $E$ を測定したところ、Nernstの式

$$E = E_0 + S \times \log [f \times C]$$

【ここで、 $E_0$ は定数、 $S$ はNernst係数、 $f$ はイオンの活量係数、 $C$ はイオンの濃度を表す。】に従うことが判った。即ち、イオンセンサーとしての機能が確認された。

#### 【0260】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明は、有機溶剤の使用量をゼロ又は必要最小限にして、水単独又は水と相溶性のある有機溶剤と水の混合溶剤を用いた湿式法により、バインダー樹脂又は液状モノマーの使用量をゼロ又は必要最小限にして製造される疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することが出来る。

【0261】本発明は、又、気化により分解しやすい疎水性の物質及び機能材料、気化しない疎水性の物質及び機能材料、又は、熱により分解しやすい疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することが出来る。

【0262】本発明は、又、数十nmから数 $\mu\text{m}$ の範囲で膜厚の制御された均一な疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することが出来る。

【0263】本発明は、又、高価な設備を使用せずに能率良く製造される、大面積かつ均一な疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することが出来る。

【0264】本発明は、又、フェロセン残基含有界面活性剤の使用にともなう課題を解消した電気化学的手法で製造される疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することが出来る。

【0265】本発明は、又、導電性基板又は電極の表面材質の制約なしに、電気化学的手法で製造される疎水性の物質及び機能材料の薄膜、その製造方法及びその薄膜を用いた機能素子を提供することが出来る。

【0266】本発明は、又、有機顔料の結晶転移及び／或は結晶成長を起こさずに、設計通りの色調で製造される色素の薄膜、その製造方法、及び、その色素の薄膜を用いるカラーフィルターを提供することが出来る。本発明は、又、薄膜中のバインダー樹脂の量をゼロないし必

要最小限に低減して吸光度を最大限に高めた色素の薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いるカラーフィルターを提供することが出来る。

【0267】本発明は、又、膜厚が必要最小限に薄く、かつ、均一であり、膜中のバインダー樹脂の使用量がゼロ又は必要最小限であり、電荷発生材濃度を最大限に高めた薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いる電子写真感光体及び光センサーを提供することが出来る。

【0268】本発明は、又、真空プロセスや有機溶剤を用いる塗工法を用いずに製造される数平方メートル以上 10 の大面積の光導電材料の薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いる太陽電池を提供することが出来る。

【0269】本発明は、又、真空プロセスや有機溶剤を用いる塗工法を用いずに製造される大面積の電界発光材料の薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いるエレクトロルミネッセンス素子を提供することが出来る。

【0270】本発明は、又、真空プロセスや有機溶剤を用いる塗工法を用いずに導電性基板上に製造される薄膜、又は、電極上に形成された薄膜を別の基板上に転写して製造される薄膜、その製造方法、及び、その薄膜を用いる光記録媒体を提供することが出来る。 20

【0271】本発明は、又、真空プロセスや有機溶剤を用いる塗工法を用いずに、電極上に、膜中のバインダー樹脂の使用量をゼロ又は必要最小限にして機能材料の濃度を最大限に高めた薄膜、その製造方法、その薄膜を用いる非線形光学素子、電気光学素子フォトクロミック素子、及びエレクトロクロミック素子を提供することが出来る。

【0272】本発明は、又、電極上に形成された、機能材料の多孔性の薄膜、その製造方法、その薄膜を用いる 30 ガスセンサー及びイオンセンサーを提供することが出来る。

【0273】本発明は、又、真空プロセスや有機溶剤を用いる塗工法を用いずに導電性基板上にフォトレジスト膜、電子線レジスト膜、X線レジスト膜、絶縁性膜、導電性溶融性薄膜、導電性接着膜などを製造する方法、及び、その方法を含む製造プロセスを提供することが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 サイクリックポルタンメトリー測定及び薄膜 40 製造の為の電解装置の一例である。

【図2】 実施例1に記載の分散液の多重掃引サイクリックポルタングラムである。

【図3】 平板型の導電性基板上に薄膜を製造する為の電解装置の一例である。

【図4】 円筒型の導電性基板上に薄膜を製造する為の電解装置の一例である。

【図5】 カラーフィルター用ITO電極のストライプ・パターンの模式図である。

【図6】 実施例118の光センサーの平面図である。 50

【図7】 実施例118の光センサーの断面を表す模式図である。

【図8】 実施例123の光カー効果の測定系の構成図である。

【図9】 実施例127のガスセンサー用櫛型電極の模式図である。

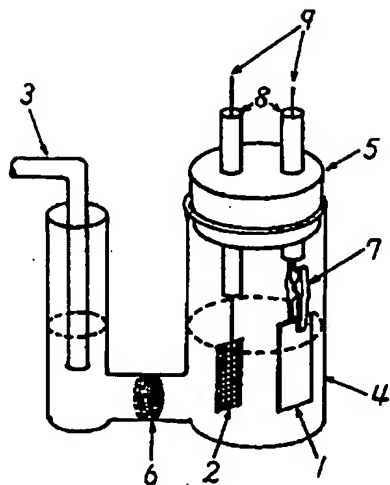
#### 【符号の説明】

- 1…導電性基板（カソード）
- 2…白金網（アノード）
- 3…塩橋（SCEへ接続）
- 4…電解液容器
- 5…ゴム栓
- 6…ガラスフィルター
- 7…クランプ（バネ式）
- 8…電極保持具
- 9…導線
- 10…オーリング
- 11…円筒型導電性基板（カソード）
- 12…炭素繊維・グラファイト複合電極（円筒型アノード）
- 13…エンドキャップ（四フッ化エチレン製）
- 14…円筒型電解槽（塩化ビニル製）
- 15…円筒型導電性基板保持具
- 20…炭素繊維・グラファイト複合電極（平板型アノード）
- 21…ガラス基板
- 22…ITO膜
- 23…電荷発生層
- 24…電荷輸送層
- 25…導電性溶融性薄膜
- 26…アルミニウム箔
- 27…ポリエチレンテレフタレートフィルム
- 28…直線偏光成分を持つ信号光
- 29…ゲート光
- 30…測定試料の薄膜
- 31…偏光子
- 32…検光子
- 33…ゲート光除去用フィルター
- 34…フォトダイオード
- A…ITO櫛型電極
- B…ITO島型電極
- C…ITO櫛型電極
- D…導電性ゴム電極
- Pa…酸化波（拡散波）
- Pa2…酸化波（吸着波）
- Pc…還元波（拡散波）
- Pc2…還元波（吸着波）
- T(A1)…電極端子
- T(A2)…電極端子
- T(B)…金属電極（銅箔）

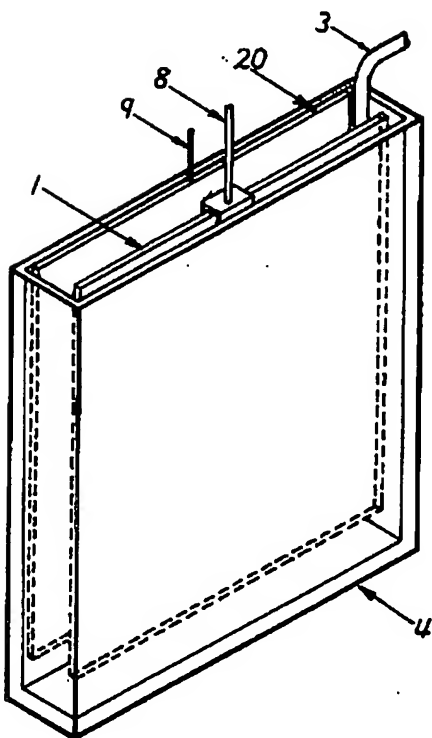
75

T (C) ...電極端子  
 T (D) ...電極端子  
 X...導通部分 (導電性熔融性薄膜)

【図1】



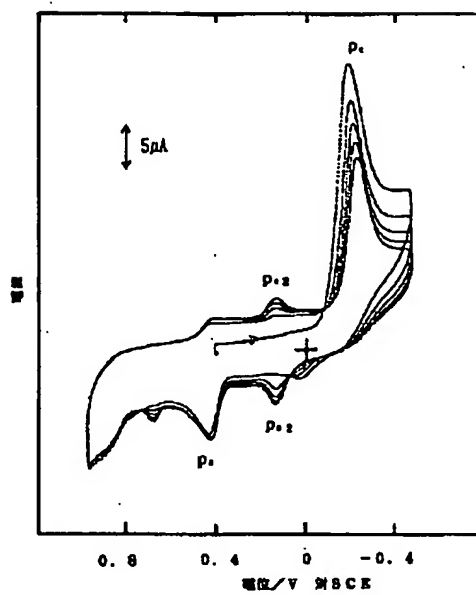
【図3】



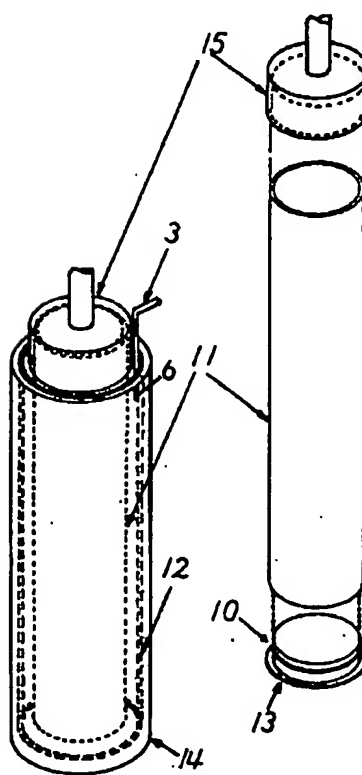
76

Y...非導通部分 (絶縁膜)  
 $\alpha$ ...方向を示す矢印  
 $\beta$ ...方向を示す矢印

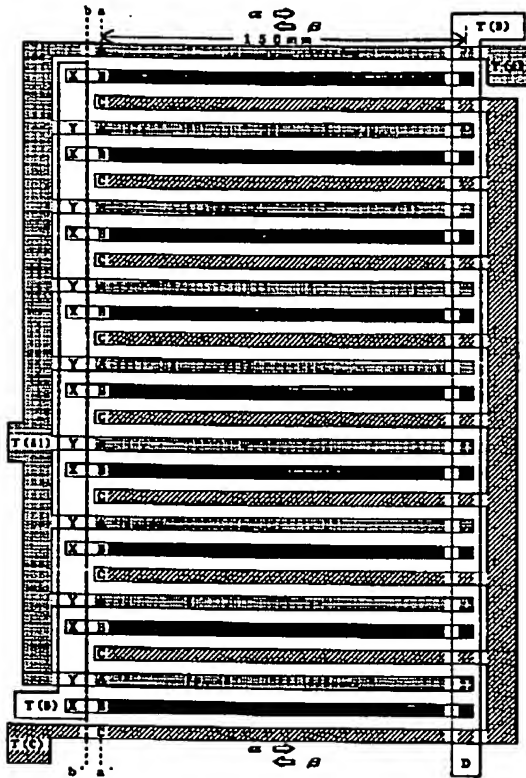
【図2】



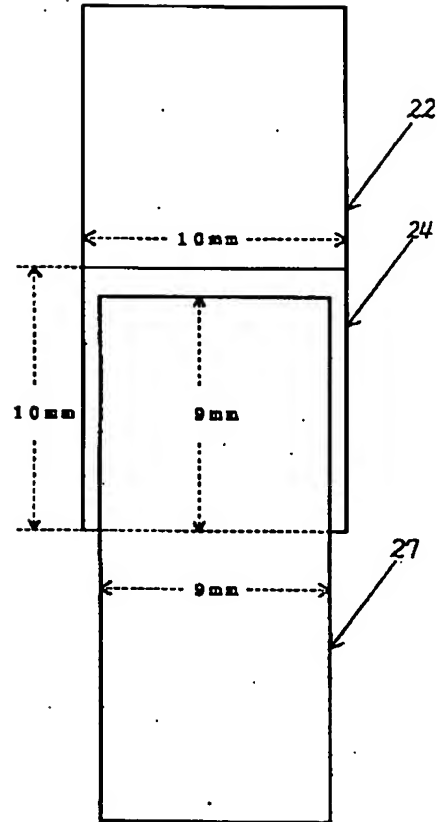
【図4】



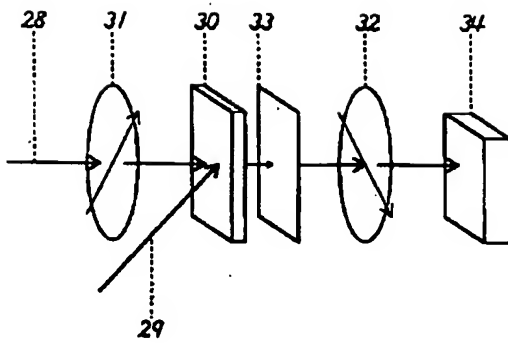
【図5】



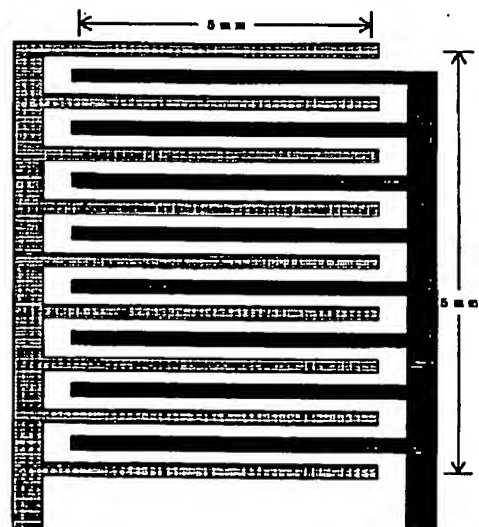
【図6】



【図8】

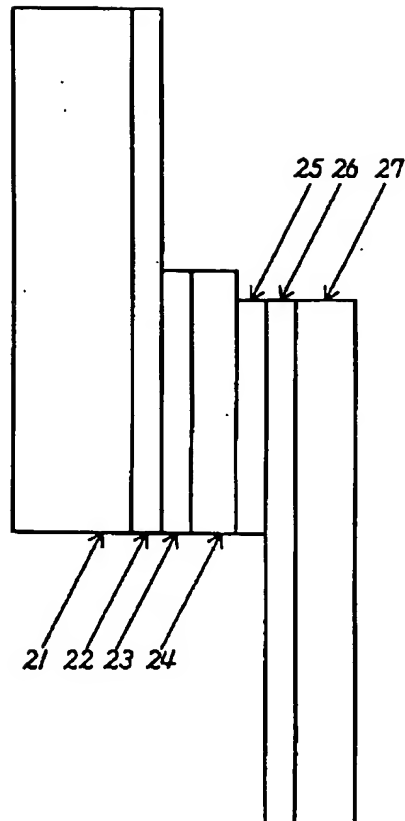


【図9】





【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/12		M 9218-2 J		
27/333				
G 0 2 B 5/20	1 0 1	8507-2 K		
G 0 2 F 1/15		7724-2 K		
1/155		7724-2 K		
1/17		7724-2 K		
G 0 3 G 5/06				
G 1 1 B 7/26		7215-5 D		
H 0 1 L 31/04				

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**